



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

JOENESSON FÍLIP SANTOS RIBEIRO

**ESTUDO DO MÉTODO DE SÍNTESE DE MATERIAIS COM ESTRUTURA
PEROVSKITA NAS CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS E NA REMOÇÃO DO
CORANTE AZUL DE METILENO**

**STUDY OF THE METHOD OF SYNTHESIS OF MATERIALS WITH PEROVSKITA
STRUCTURE IN STRUCTURAL CHARACTERISTICS AND IN THE REMOVAL OF
BLUE METHYLENE DYE**





UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

JOENESSON FÍLIP SANTOS RIBEIRO

ESTUDO DO MÉTODO DE SÍNTESE DE MATERIAIS COM ESTRUTURA
PEROVSKITA NAS CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS E NA REMOÇÃO DO
CORANTE AZUL DE METILENO

Dissertação de Mestrado
apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal de Sergipe
para obtenção do título de Mestre
em Química.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Anne Michelle Garrido Pedrosa de Souza

STUDY OF THE METHOD OF SYNTHESIS OF MATERIALS WITH PEROVSKITA
STRUCTURE IN STRUCTURAL CHARACTERISTICS AND IN THE REMOVAL OF
BLUE METHYLENE DYE

*Master dissertation presented to
the Graduate Program in
Chemistry of the Federal
University of Sergipe to obtain
MSc. in Chemistry.*



**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

R484e Ribeiro, Joenesson Fílip Santos
Estudo do método de síntese de materiais com estrutura perovskita nas características estruturais e na remoção do corante azul de metileno / Joenesson Fílip Santos Ribeiro; orientadora Anne Michelle Garrido Pedrosa de Souza. - São Cristóvão, SE, 2019.
72 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Sergipe, 2019.

1. Química. 2. Perovskita. 3. Proteínas - Síntese. 4. Óxidos - Química. 5. Combustão. I. Souza, Anne Michelle Garrido Pedrosa de, orient. II. Título.

CDU: 54



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
Programa de Pós-Graduação em Química
PPGQ



FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Dissertação de Mestrado de Joenesson Filip Santos Ribeiro apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Sergipe em 29/07/2019.

Prof.ª Dr.ª Anne Michelle Garrido Pedrosa de Souza
Departamento de Química - UFS

Prof.ª Dr.ª Eliana Midori Sussuchi
Departamento de Química - UFS

Prof.ª Dr.ª Renata Cristina Kiatkoski Kaminski
Departamento de Química do Campus de Itabaiana – UFS

Prof. Dr. Antonio Osimar Sousa da Silva
Universidade Federal de Alagoas

RESUMO

Nas últimas décadas vários métodos de síntese têm sido utilizados para preparação de óxidos mistos com estrutura perovskita visando otimizar suas características e propriedades. No presente trabalho, materiais do tipo LaNiO_3 com estrutura perovskita foram preparados a partir dos métodos: proteico modificado utilizando a gelatina como agente complexante, mecanossíntese e método da combustão na chapa de aquecimento e no micro-ondas. Os materiais obtidos foram aplicados na remoção do corante azul de metileno em meio aquoso. Após a síntese a amostra obtida pelo método proteico modificado foi submetida a um tratamento térmico a 350 °C. Em seguida, todos os materiais obtidos pelos diferentes métodos foram calcinados a 900 °C durante duas horas. Os materiais foram caracterizados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), por difratometria de raios X (DRX), adsorção de nitrogênio a 77 K, e determinado o potencial de carga zero (PCZ). As análises de FTIR evidenciaram as ligações entre metal e oxigênio para todos os materiais. As análises de DRX indicaram a presença da fase perovskita para todos os métodos de síntese após a calcinação. As amostras calcinadas a 900 °C foram aplicadas como adsorventes na remoção do corante azul de metileno em solução aquosa. Dentre os diferentes métodos de síntese utilizados, o material sintetizado por mecanossíntese apresentou maior eficiência na remoção do corante. Após os ensaios de remoção, as análises de DRX mostraram que a estrutura perovskita se manteve ao final do processo, possibilitando uma reutilização do adsorvente após calcinação. Os testes de reutilização indicaram que os materiais ainda mantêm um alto potencial de remoção.

Palavras-chave: Perovskita. Método proteico modificado. Mecanossíntese. Método da combustão.

ABSTRACT

In the last decades several synthesis methods have been used to prepare mixed oxides with perovskite structure aiming to optimize their characteristics and properties. In the present work, LaNiO_3 type materials with perovskite structure were prepared from the following methods: modified protein using gelatin as a complexing agent, mechanosynthesis and combustion method in the heating plate and microwave. The obtained materials were applied in the removal of methylene blue dye in aqueous medium. After synthesis the sample obtained by the modified protein method was heat treated at 350 °C. All materials obtained by the different methods were then calcined at 900 °C for two hours. The materials were characterized by Fourier Transform Infrared (FTIR) vibrational spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), nitrogen adsorption at 77 K, and zero charge potential (PCZ). FTIR analyzes showed the metal-oxygen bonds for all materials. XRD analysis indicated the presence of the perovskite phase for all synthesis methods after calcination. The samples calcined at 900 °C were applied as adsorbents to remove methylene blue dye in aqueous solution. Among the different synthesis methods used, the material synthesized by mechanosynthesis presented higher efficiency in the dye removal. After the removal tests, XRD analysis showed that the perovskite structure remained at the end of the process, allowing a reuse of the adsorbent after calcination. Reuse tests indicated that materials still retain a high potential for removal.

Keywords: Perovskite. Modified proteic. Mechanosynthesis. Method of combustion.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
1.1	MATERIAIS COM ESTRUTURA PEROVSKITA	3
1.2	SÍNTESES DE ÓXIDOS COM ESTRUTURA PEROVSKITA	6
1.2.1	<i>Reações de óxidos no estado sólido.....</i>	6
1.2.2	<i>Método proteico modificado</i>	6
1.2.3	<i>Mecanossíntese.....</i>	7
1.2.4	<i>Método da combustão.....</i>	8
1.3	ADSORÇÃO.....	9
1.4	REMOÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO EM MEIO AQUOSO	10
2	OBJETIVOS.....	13
2.1	OBJETIVO GERAL.....	13
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
3	MATERIAIS E MÉTODOS	14
3.1	REAGENTES UTILIZADOS.....	14
3.2	SÍNTESE DAS PEROVSKITAS	14
3.2.1	<i>Método proteico modificado</i>	15
3.2.2	<i>Mecanossíntese.....</i>	17
3.2.3	<i>Método da combustão.....</i>	18
3.3	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	20
3.3.1	<i>Difratometria de raios X pelo método do pó.....</i>	20
3.3.2	<i>Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho</i>	21
3.3.3	<i>Adsorção de nitrogênio a 77 K.....</i>	21
3.3.4	<i>Determinação do ponto de carga zero (PCZ)</i>	22
3.3.5	<i>Espectrofotometria de absorção na região do UV-Vis</i>	22
3.4	ENSAIOS DE DESCOLORAÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO EM SOLUÇÃO AQUOSA	22
3.4.1	<i>Otimização da metodologia experimental dos ensaios de remoção</i>	22
3.4.1.1	<i>Ensaio de remoção do corante em pH 4</i>	23
3.4.1.2	<i>Ensaio de remoção do corante em pH 9</i>	24
3.4.1.3	<i>Ensaio de remoção do corante em pH 14.....</i>	25
3.5	ESTUDOS DE RECUPERAÇÃO E REUTILIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	28
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
4.1	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DOS MATERIAIS	29
4.2	DETERMINAÇÃO DO PCZ E PROPRIEDADES TEXTURAIS	43
4.3	APLICAÇÃO DAS PEROVSKITAS NA REMOÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO	46
4.3.1	<i>Obtenção do espectro de varredura.....</i>	46
4.3.2	<i>Curva analítica da solução aquosa do corante azul de metileno</i>	47
4.3.3	<i>Estudos do efeito do pH do meio e da massa de adsorvente</i>	48

4.3.4	<i>Avaliação da eficiência de remoção e estudos cinéticos</i>	50
4.4	RECUPERAÇÃO DAS PEROVSKITAS APÓS ENSAIOS DE REMOÇÃO DO CORANTE E REUTILIZAÇÃO	56
5	CONCLUSÕES.....	60
6	PESPECTIVAS FUTURAS DE TRABALHO	61
7	REFERÊNCIAS	62
8	APÊNDICE	70

*“Querido Deus, graças te dou por me ouvir,
me guardar e por fazer de tudo para
me ver sorrir!” (Salmo 64)*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por me sustentar na fé dando-me entusiasmo para concluir mais uma etapa importante em minha vida acadêmica.

Agradeço à minha família, e de uma forma especial à minha mãe Solange por ser exemplo de amor para mim. Te amo! Grato aos meus amigos que de forma direta ou indireta me ajudaram. Não posso deixar de expressar a minha gratidão a minha amiga Val Prudente, que de uma forma bastante singular alegrou os meus dias exaustivos de experimentos. Amo você!

A todos os professores que fizeram parte da minha formação até os dias de hoje, em especial ao Prof. Carlos Alberto (um grande amigo), Prof.^a M.^a Márcia Cristina, Prof.^a Dr.^a Elaine Cristina (uma mãe para mim), Prof.^a Dr.^a Eliana Midori e Prof. Dr. Marcelo José.

Por fim, agradeço a todos os professores do DQI, aos colegas do Laboratório de Síntese de Catalisadores e Adsorventes (SinCat), ao Programa de Pós Graduação em Química (PPGQ), e em especial à minha orientadora Prof.^a Dr.^a Anne Michelle, pela excelentíssima orientação e por ser para mim mais um exemplo de humildade e competência.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Agradeço a todos!

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DRX	Difratometria de Raios X.
FTIR	Do inglês: <i>Fourier Transformed Infrared</i> .
FWHM	Do inglês: <i>Full Width at Half Maximum</i> .
JCPDS	Do inglês: <i>Joint Commtee on Powder Diffraction Standards</i> .
u.a	unidade arbitrária.
cps	contagens por segundo.
UV-Vis	Ultravioleta-visível.
PCZ	Ponto de carga zero.
LN-M	Precursor não calcinado LaNiO_3 submetido à moagem com rotação de 400 rpm – mecanossíntese.
LN-M9	Amostra LaNiO_3 submetida à moagem com rotação de 400 rpm e calcinada a 900°C – mecanossíntese.
LN-G3	Precursor LaNiO_3 tratado termicamente a 350°C – método proteico modificado.
LN-G9	Amostra LaNiO_3 calcinada a 900°C – método proteico modificado.
LN-CM	Precursor LaNiO_3 não calcinado – método da combustão no micro-ondas.
LN-CM9	Amostra LaNiO_3 calcinada a 900 °C – método da combustão no micro-ondas.
LN-CCH	Precursor LaNiO_3 não calcinado – método da combustão na chapa de aquecimento.
LN-CCH9	Amostra LaNiO_3 calcinada a 900 °C – método da combustão na chapa de aquecimento.

1 INTRODUÇÃO

Os grandes avanços industriais exigem desenvolvimento de novas tecnologias que, proporcionem menor custo e otimização de produção. Com isso, se faz necessária a busca por novos materiais e métodos, que tragam tais características aos processos realizados em larga escala [1].

Atualmente, pesquisas são desenvolvidas visando encontrar rotas de produção que minimizem, principalmente, os custos, bem como os impactos ambientais. Neste cenário, estudos sobre os métodos de síntese de materiais utilizados como catalisadores e/ou adsorventes são de grande relevância, pois propiciam o desenvolvimento de técnicas com menos danos ao meio ambiente e de baixo custo [2-4].

Óxidos perovskita por serem materiais de síntese em geral reproduzível e por apresentarem alta estabilidade térmica e mecânica, tem sido objeto de estudos para aplicação na catálise e na adsorção [5]. Pesquisas mostram que são materiais de potenciais aplicações em outras áreas, e por isso despertam o interesse sobre novas formas de síntese [6]. Dentre os principais métodos de síntese destacam-se o método de Pechini, método dos precursores quelantes, método da combustão, sol-gel, co-precipitação e mecanossíntese [6].

A eficiência das perovskitas deve estar diretamente relacionada ao método de síntese e aos tipos de metais que formam a estrutura do óxido do tipo ABO_3 [7,8]. Um dos métodos de síntese de perovskitas bem difundido é o processo de moagem em moinho de esferas (mecanossíntese), que envolve altas energias permitindo a ocorrência de reações no estado sólido com formação da fase perovskita através de misturas de óxidos, podendo inclusive não ser necessário a etapa subsequente de tratamento térmico do material. O tratamento térmico, em forno mufla, é sugerido como finalização, pois permite a difusão dos íons, formando a estrutura perovskita, através de reações no estado sólido [7,8].

O método da combustão surge como uma rota alternativa para a produção de perovskitas em um único passo [9]. A reação exotérmica é geralmente muito rápida, autopropagante e autossustentável entre uma mistura contendo sais dos metais de interesse, e um combustível orgânico, como agente redutor [9]. Embora, em uma

das principais rotas sintéticas sejam utilizados óxidos como reagentes precursores, alguns outros métodos, como por exemplo, o método da combustão requer que a reação ocorra em meio líquido para melhor eficácia, e para isso são utilizados carbonatos ou nitratos, por exemplo, pois em geral são muito solúveis em água [9,10]. Por esse motivo, ao produto final, são proporcionadas melhorias no tamanho das partículas, na área superficial e na homogeneidade química. Estes fatores contribuem consideravelmente no poder catalítico das perovskitas [10].

Segundo a literatura, perovskitas do tipo LaNiO_3 , são eficazmente obtidas pelo método proteico modificado. Este método utiliza fibra de soja, colágeno ou EDTA como agentes quelantes, os quais promovem reações de complexação com as espécies catiônicas [11,12]. Diversos estudos conseguiram bons resultados utilizando com o metal do sítio A o lantânio [13,14].

Estudos apontam que para perovskitas do tipo ABO_3 , o metal do sítio A proporciona ao material, resistência mecânica e pode estabilizar os estados de oxidação do metal do sítio B, que por sua vez, é um sítio ativo, devido a sua alta facilidade de oxidação. Em suas aplicações, a eficiência das perovskitas está associada a fatores tais como morfologia, estrutura cristalina e área superficial, geralmente. Dessa forma, tais características proporcionam a estes materiais propriedades óticas, magnéticas e elétricas, o que permite sua aplicação em diversos campos [13,14].

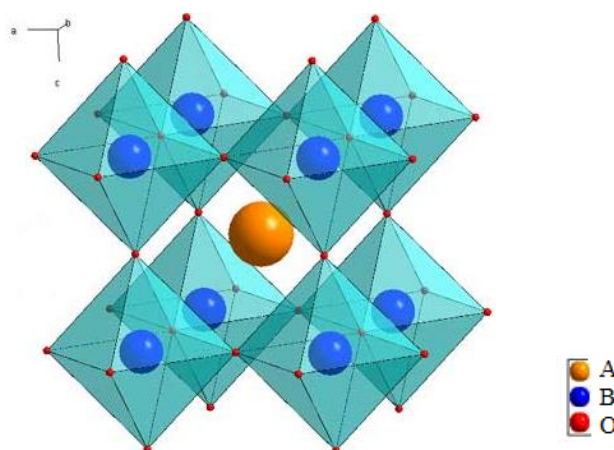
Diante deste cenário, existe a necessidade de desenvolvimento de novos métodos de síntese de óxidos perovskita, com o objetivo de verificar quais metodologias produzem materiais que apresentam as melhores características cristalográficas e estruturais. Para isso, é importante avaliar, por exemplo, a substituição ou remoção de materiais estudados, por outros ainda pouco explorados. A gelatina que apresenta grupos orgânicos similares aos da estrutura do colágeno, por exemplo, pode ser avaliada quanto a sua substituição como agente quelante. Entretanto, pode-se avaliar a remoção dos materiais quelantes que possibilitam as reações de complexação, objetivando avaliar a eficácia de um método de síntese mais econômico e otimizado. Além disso, é de grande importância verificar a validade do uso dos óxidos do tipo perovskita em uma aplicação ambiental, como adsorvente de corantes em meio aquoso.

1.1 Materiais com estrutura perovskita

Os materiais tipo perovskitas são classificados frequentemente como óxidos mistos e tiveram a sua estrutura descrita pela primeira vez pelo geólogo Gustav Rose em 1830, e foram chamados assim em homenagem ao mineralogista russo Count Lev Aleksevich Von Perovsky [15,16]. Em geral, apresentam fórmula ABX_3 , onde a posição A é ocupada por um cátion com raio iônico grande tal como os íons metálicos dos grupos 1 e 2 da tabela periódica e os elementos terras raras, a posição B geralmente, é ocupada por cátions com raios iônicos menores, como os oriundos dos metais de transição externa (bloco d), e funcionam como os principais sítios ativos, devido à sua capacidade de oxidação, sem que ocorram alterações da estrutura ordenada [15,16]. Na maioria das vezes o sítio X é constituído por íons óxidos O^{2-} , embora também, podemos ter nitretos e hidretos ocupando esta posição, como por exemplo, a perovskita $LiSrH_3$ [17,18].

As perovskitas mais comuns são aquelas em que A é um metal com estado de oxidação 2+ e B um metal de transição no estado de oxidação 4+. Esses materiais apresentam uma estrutura bem definida, sendo a perovskita ideal a do tipo cúbica (Figura 01), em que um cátion B ocupa o centro do cubo e está coordenado a seis ânions de oxigênio, enquanto um cátion A está coordenado a doze ânions de oxigênio [18].

Figura 01: Representação da célula unitária de uma estrutura perovskita cúbica ABO_3 centrada no íon A.



Fonte: Adaptado de Cava Lab. [19].

As perovskitas constituem óxidos versáteis capazes de originar uma grande variedade de estruturas e foram inicialmente estudadas por suas propriedades físicas, como ferroeletricidade e propriedades magnéticas [20,13].

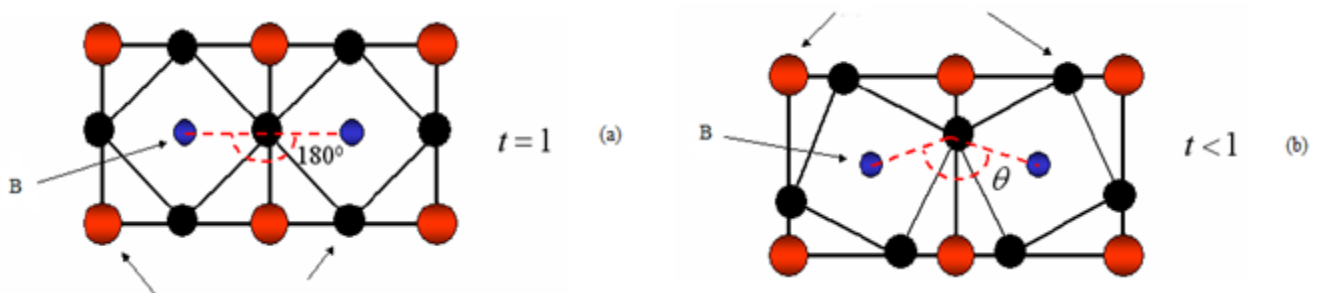
Para avaliar a estabilidade da estrutura cúbica o fator de tolerância t , mostrado na equação 1, pode ser aplicado, de modo que, se $t = 1$ a estrutura é cúbica perfeita e para valores no intervalo $0,8 \leq t \leq 1,0$ a estrutura se mantém estável. Para valores de t fora desse intervalo, os íons possivelmente sofreram um deslocamento e a estrutura cúbica será distorcida, logo o material perovskita tem suas propriedades alteradas tais como simetria e dielétrica [21,22].

$$t = \frac{r_a + r_o}{\sqrt{2}(r_o + r_b)} \quad (1)$$

Na equação 1, r_a , r_b e r_o são os valores dos raios iônicos de A, B e O, respectivamente.

Sempre que os íons A e B apresentam raios incompatíveis da estrutura cúbica ideal, são originadas distorções na estrutura perovskita (Figura 02) e elas apresentam estruturas ortorrômbicas, romboédricas, monoclinicas ou tetragonais, por exemplo. Para compensar os defeitos estruturais, os octaedros BO_6 passam a ficar inclinados na estrutura perovskita [23]. Além de inclinações octaedrais, são causadas, pelo tamanho excessivo dos cátions, mudanças no tamanho das ligações dentro da estrutura perovskita. Quando $t < 1$ pode haver compressão das ligações em vez de inclinações octaedrais (ou a existência de ambos na estrutura) para alguns tipos de perovskitas [23].

Figura 02: Estrutura cúbica perfeita (a); Estrutura distorcida e com inclinação do octaedro BO_6 , modificando o ângulo das ligações B-O (b).



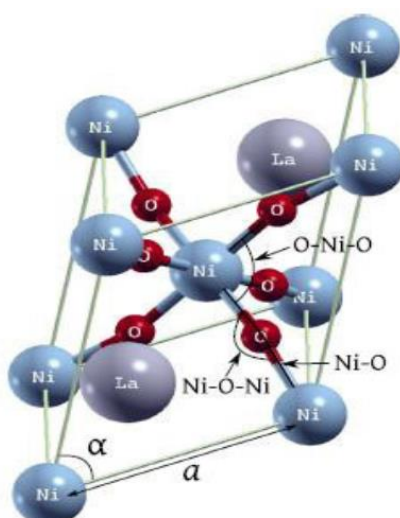
Fonte: VILLEGAS (2006) [22].

Materiais com estrutura perovskita exibem melhor atividade em processos que envolvem reações onde ocorre transferência de elétrons. Este fato ocorre devido às habilidades de oxirredução que os metais presentes no sítio B apresentam. Contudo, esses óxidos não apresentam alta eficiência em reações que exigem elevada área de contato, pois em geral, apresentam baixa área superficial em decorrência das elevadas temperaturas aplicadas nos processos de síntese [24].

Os óxidos perovskita, devido a propriedades como, condutividade, possibilidade de substituição parcial dos cátions A e B, mobilidade de oxigênio e defeitos estruturais, são empregados em atividades como, processos de oxidação de metano (CH_4), oxicloração do etano (C_2H_6), que é um dos processos de síntese do PVC [25]. Além disso, outra propriedade importante das perovskitas é a estabilidade de metais em estados de oxidação incomuns, como é o caso do níquel que normalmente é encontrado na forma Ni^{2+} , porém, nos óxidos mistos do tipo LaNiO_3 , o Ni^{3+} se mantém estável [26].

Recentemente, muita atenção tem sido dada às perovskitas que apresentam o metal níquel em sua composição, devido a sua alta atividade catalítica e estabilidade térmica em reações de oxidação [27,28]. A Figura 03 mostra a representação romboédrica da perovskita do tipo LaNiO_3 .

Figura 03: Estrutura cristalina romboédrica do LaNiO_3 .



Fonte: Masy *et al*, 2015 [29].

O niquelato de lantânio (LaNiO_3) é um dos óxidos com estrutura perovskita mais conhecidos, em que o níquel assume um estado de oxidação elevado [27], assumindo a carga +3 [26].

1.2 Sínteses de óxidos com estrutura perovskita

Diferentes métodos de síntese são propostos ou até mesmo melhorados a fim de produzir perovskitas de maior eficácia em determinadas aplicações, e visando a obtenção de materiais com alta homogeneidade e grau de pureza elevado. Os métodos químicos envolvendo líquido-sólido requerem aparelhagens mais simples e podem originar áreas superficiais maiores [13].

1.2.1 *Reações de óxidos no estado sólido*

São reações que ocorrem a elevadas temperaturas e durante o processo os sólidos envolvidos podem fundir. Contudo, mesmo com os componentes estando na fase líquida continuam a ser chamadas de reações no estado sólido, pois seus reagentes de partida estão originalmente na fase sólida e o produto final seria um sólido. Um dos procedimentos utilizados para a obtenção de perovskitas envolvendo reações no estado sólido é o processo conhecido como mecanossíntese [30,31].

1.2.2 *Método proteico modificado*

Esse método é considerado de fácil realização, necessita de baixas temperaturas de processamento. Além disso, é de baixo custo e eficiente na síntese de materiais cristalinos de alta pureza. Seus estudos iniciais foram apresentados pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Preparação e Caracterização de Materiais do Departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe, durante estudo, em que se utilizou água de coco como fonte proteica [32].

Alguns reagentes orgânicos são utilizados nas reações de precipitação de íons metálicos, através de complexos, assim como ocorre pelos métodos convencionais de Pechini, precursores quelantes e precursores poliméricos. Com isso, no método proteico modificado, o agente quelante pode ser substituído por um

material de alto teor proteico, devido apresentarem inúmeros sítios disponíveis para formação de ligações metal-ligante, sendo excelentes doadores de elétrons [11].

Existem vários materiais que podem ser utilizados como agentes quelantes, desde que apresentem alto teor proteico, e assim possam ser utilizados nas reações de formação de complexos. Em alguns estudos o colágeno vem sendo muito empregado. Um exemplo é o colágeno parcialmente hidrolisado (gelatina), apresentando, em média, 52% de proteínas em sua composição [33].

1.2.3 Mekanossíntese

É um procedimento que permite a formação da estrutura pretendida (perovskita) a temperaturas mais baixas durante a etapa de calcinação, devido às reações no estado sólido que acontecem ainda na moagem. Essa característica do método é de considerável relevância, uma vez que a necessidade de menores temperaturas tornam o método reproduzível e com menor custo energético [31]. Esse método foi desenvolvido por John Benjamin em 1966, em parceria com colaboradores no laboratório Paul D. Merica na INCO (*International Nickel Company*) quando o grupo pretendia obter uma superliga de níquel [34,35].

Para se obter um material por moagem é necessário utilizar um moinho de esferas, em que variáveis consideradas como principais para uma moagem eficiente são, velocidade de rotação, quantidade de esferas, razão mássica pó/esferas, atmosfera de reação, materiais constituintes das esferas e do vaso de moagem, além do tempo de rotação. Contudo, o tempo de moagem não pode ser muito longo, pois pode ocorrer contaminação do sintetizado [34].

Estudos recentes mostraram que a mekanossíntese é um método viável para a formação de óxidos com estrutura perovskita, tendo em vista que os produtos formados apresentaram-se como partículas de tamanho nanométrico e estrutura nanocristalina [36,37].

Processos que não produzem resíduos ou que produzem minimamente são os mais indicados, principalmente por questões ambientais. Uma das principais vantagens da mekanossíntese é o fato de não haver produção de resíduos em suas

sínteses. É um método simples e que necessita de poucas etapas, o que o torna bastante reprodutível [38].

1.2.4 *Método da combustão*

Este método é essencialmente uma reação de propagação em meio líquido, e por ser uma reação rápida tipo líquido – sólido, produz óxidos de elevada homogeneidade química. A base da técnica de síntese através da reação por combustão deriva dos conceitos termodinâmicos utilizados na química dos propelentes [39].

Nitratos metálicos ou sais hidratados são indicados neste método, devido as suas elevadas solubilidades em água, permitindo assim, que seja alcançada uma boa homogeneização na solução. Além disso, os nitratos apresentam baixas temperaturas de fusão, e os sais hidratados que por apresentar moléculas de água em sua estrutura, favorecem ainda mais a homogeneização da solução [39].

A reação de combustão acontece entre uma mistura redox contendo sais dos íons metálicos de interesse e um combustível orgânico, como agente redutor [9]. Existe uma gama de combustíveis, entre eles a hidrazina maleica ($C_4H_4N_2O_2$), a carbohidrazina $[CO(N_2H_3)_2]$, a ureia $[CO(NH_2)_2]$, dentre outros. Estes combustíveis se diferem pela quantidade de calor liberado, como também pelo volume de gases por eles gerados. Contudo, a ureia, devido principalmente ao seu menor custo, maior temperatura gerada durante a reação e maior disponibilidade comercial, é o combustível mais adequado [9,39].

A proporção entre os agentes oxidantes e combustíveis deve indicar claramente se a mistura apresenta-se de forma estequiométrica ou deficiente em algum dos componentes [40].

O método de reação por combustão vem se destacando nos últimos anos, devido principalmente a facilidade de sua aplicação, ao custo relativamente baixo, ao controle da homogeneidade química, por requerer poucas etapas e curto tempo de duração [41,42]. Como fontes de energia para dar início à reação de combustão são utilizados alguns equipamentos tais como: forno mufla, forno micro-ondas, chapa de aquecimento dentre outros [43].

A síntese por micro-ondas tem diversas vantagens sobre os métodos convencionais de aquecimento, tais como: aquecimento rápido e uniforme, temperaturas mais baixas de síntese e redução de custos em termos de energia e tempo [44,45]. Embora, o aparelho de fonte de energia mais estudado no momento seja o micro-ondas, novos estudos para avaliar as variáveis fornecidas por outro equipamento, como por exemplo, a chapa de aquecimento, se faz de grande valia, pois ambos os métodos são de baixo custo e de fácil reprodução.

1.3 Adsorção

A técnica de separação em que um fluido se concentra sobre a superfície de um sólido sem sofrer reação química é denominada adsorção [46]. Nesse contexto, a fase sólida na qual ocorre acúmulo do fluido é chamada de adsorvente e a substância concentrada sobre a superfície do adsorvente é chamada adsorvato [47].

A adsorção é um processo que pode ocorrer espontaneamente em uma única ou em várias camadas liberando energia. Dependendo da força de interação entre adsorvente e adsorvato, pode ser classificada como adsorção física (fisissorção) como também adsorção química (quimissorção) [48]. A diferença entre fisissorção e quimissorção está diretamente relacionada com a energia envolvida durante o fenômeno e com as forças de interação. Na quimissorção a interação é forte e o calor liberado corresponde ao de uma reação química [46,49]. Já na fisissorção a interação é fraca, assim como as forças de Van der Waals [50].

Existe uma variedade de materiais adsorventes disponíveis no mercado, os quais se diferem em alguns aspectos, tais como tamanho de poros e forma de interação com o adsorvato. A escolha do adsorvente deve levar em conta alguns fatores e condições que influenciam no fenômeno da adsorção, de modo que, os principais são área superficial de contato, tamanho das partículas do adsorvente, método de síntese, temperatura, pH e tempo de contato entre adsorvente e adsorvato [51]. Promover um destino correto para os materiais utilizados nos processos de adsorção, possivelmente previne poluições e promove a recuperação dos adsorventes para a reutilização.

1.4 Remoção do corante azul de metileno em meio aquoso

Os corantes podem causar sérios problemas que vão desde a natureza estética de rios e lagos, ao prejuízo da vida aquática. As indústrias têxteis, indústrias de manufaturas de corantes e de papel, são as principais fontes de lançamento de efluentes contendo grandes quantidades de corantes. As complexas estruturas aromáticas e as propriedades xenobióticas dos corantes os tornam difíceis de serem degradados [52]. Das aproximadamente 20 t/ano de corantes consumidos na indústria têxtil, no Brasil, cerca de 20% são descartados como efluentes [53,54].

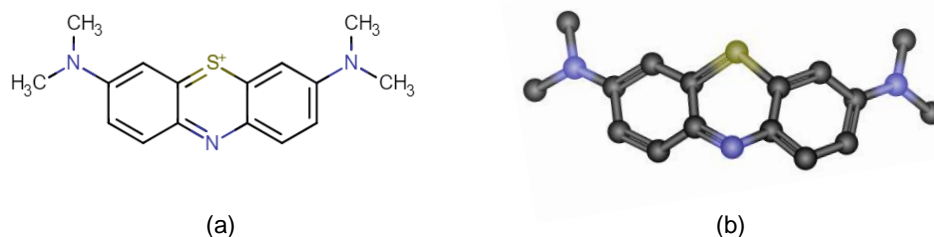
Dentre as técnicas aplicadas para tratamento de efluentes, a adsorção tem sido empregada na remoção de corantes [55]. Por ser um processo de baixo custo operacional e elevadas taxas de remoção, tem sido empregado em escala industrial. Além disso, a recuperação do adsorvente ao final do procedimento, na maioria dos casos, é de quase 100% por ser um método não destrutivo. O carvão ativado é o mais amplamente e eficiente adsorvente utilizado. Entretanto, o seu custo elevado e sua difícil reutilização são algumas das suas desvantagens [56,57]. A crescente e constante busca por novos materiais adsorventes e de baixo custo que possam substituir o carvão ativado é justificável.

Outros materiais como casca de arroz, serragem, casca de coco, zeólitas, argilas, dentre outros também são exemplos de materiais que podem ser aplicados na adsorção com boa eficiência na remoção de corantes em meio aquoso [58].

Trabalhos na literatura indicam que grupos de pesquisa vêm estudando materiais com estrutura perovskita compostos por determinadas variações de metais para a aplicação na adsorção do corante vermelho congo [59,60], dentre outras aplicações [61,62]. Os materiais têm mostrado uma excelente eficiência de remoção do corante.

O azul de metileno (Figura 04), devido à sua forte adsorção em suportes sólidos e por ser considerado um corante modelo para o estudo da remoção de contaminantes orgânicos de soluções aquosas, é um dos corantes mais utilizados em testes de adsorção [57,58,63]. É um corante catiônico da classe das fenotiazinas, que pode causar vários danos à saúde humana, como dificuldades para respirar devido a sua inalação, diarreias, vômitos, dores estomacais, confusão mental devido a sua ingestão em altas doses [64,65].

Figura 04: Estrutura plana (a) e tridimensional do azul de metileno (b).



Fonte: CHEMICALIZE [66].

O uso de adsorventes silicosos como a sílica, fibras de vidro e perlita para a remoção do corante azul de metileno em águas residuais, está aumentando devido a sua alta abundância, fácil disponibilidade e baixo custo. Dentre esses materiais inorgânicos, a sílica amorfa merece particular atenção, considerando-se a reatividade química de seus sítios hidrofílicos, resultante da presença de grupos silanol, bem como a sua superfície porosa, alta área superficial e estabilidade mecânica [67]. Contudo, devido a sua baixa resistência às soluções alcalinas o uso é limitado a uma faixa de pH menor que 8 [68].

A perlita é uma rocha vulcânica vítrea que possui um alto teor de sílica, geralmente superior a 70%. O seu uso como adsorvente para a remoção do azul de metileno foi investigado por Dogan e sugerido que durante o processo ocorre uma fisissorção [69,70]. Chakrabarti e Dutta investigaram a aplicação da fibra de vidro para adsorção do azul de metileno e afirmaram que uma considerável quantidade do corante é adsorvida mesmo à temperatura ambiente [71]. As zeólitas são aluminossilicatos altamente porosos com diferentes cavidades estruturais. Geralmente, consistem em uma estrutura tridimensional carregada negativamente e por esse motivo apresentam maior afinidade na adsorção de espécies catiônicas, como por exemplo, o corante azul de metileno [72].

A Tabela 01 mostra os valores de quantidade de corante azul de metileno adsorvidos (mg g⁻¹) para materiais inorgânicos que apresentam o íon óxido em sua composição.

Tabela 01: Valores de quantidade de corante azul de metileno adsorvidos (mg g^{-1}) para diferentes materiais.

Materiais	q (mg g^{-1})	Referências
Sílica amorfa	22,66	[67]
Perlita	162,3	[69]
Zeólitas	10,82	[69]

As condições experimentais para adsorção do corante azul de metileno (AM) utilizando os diferentes adsorventes apresentados na Tabela 01 foram diferentes, porém o intuito é de mostrar outros materiais utilizados para este fim. A tabela mostra os valores de quantidade de corante azul de metileno adsorvidos (mg g^{-1}) para materiais inorgânicos que apresentam o íon óxido em sua composição.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Estudar o efeito de diferentes métodos de síntese na obtenção de materiais com estrutura perovskita, a base de níquel, nas características estruturais e na remoção do corante azul de metileno.

2.2 Objetivos Específicos

- Avaliar o efeito do método de síntese para obtenção do material LaNiO_3 ;
- Avaliar e comparar a formação da fase perovskita, em relação ao método de síntese;
- Avaliar e comparar a eficiência das perovskitas, em relação ao método de síntese, na remoção do corante Azul de Metileno;
- Estudar a cinética de remoção do corante Azul de Metileno pelas perovskitas utilizando-se de diferentes modelos;
- Avaliar a manutenção da estrutura perovskita após os ensaios de remoção do corante e a sua eficiência na reutilização.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Reagentes utilizados

Os reagentes utilizados para os ensaios de adsorção e para os procedimentos de síntese por: mecanossíntese, método da combustão, método proteico modificado usando gelatina como agente quelante estão listados na Tabela 02.

Tabela 02: Reagentes utilizados para síntese das perovskitas e outros.

Reagente	Fórmula Molecular	Marca	Pureza (%)
Nitrato de níquel(II) hexahidratado	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Vetec	97,0
Nitrato de lantânio(III) hexahidratado	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	J.T. Baker	99,9
Óxido de níquel(III)	Ni_2O_3	Vetec	78,0
Óxido de lantânio(III)	La_2O_3	Vetec	99,9
Ureia	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	Vetec	99,0
Gelatina	-	Royal	-
Azul de Metileno	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$	-	-
Hidróxido de sódio	NaOH	Vetec	98,0

3.2 Síntese das perovskitas

A síntese dos óxidos perovskita se deu pelos métodos: mecanossíntese, método da combustão em micro-ondas e na chapa de aquecimento, método proteico modificado usando a gelatina como agente quelante.

A Tabela 03 identifica todos os materiais sintetizados, seguidos de suas siglas, de acordo com o método e as condições de síntese.

Tabela 03: Métodos e condições de síntese para o preparo das perovskitas.

Amostra	Sigla	Método de Síntese	Temperatura de tratamento (°C)	Rotação (rpm)
LaNiO ₃	LN-G3	Proteico modificado	350	-
LaNiO ₃	LN-G9	Proteico modificado	900	-
LaNiO ₃	LN-M	Mecanossíntese	22	400
LaNiO ₃	LN-M9	Mecanossíntese	900	400
LaNiO ₃	LN-CM	Combustão (micro-ondas)	-	-
LaNiO ₃	LN-CM9	Combustão (micro-ondas)	900	-
LaNiO ₃	LN-CCH	Combustão (chapa)	350	-
LaNiO ₃	LN-CCH9	Combustão (chapa)	900	-

3.2.1 Método proteico modificado

Neste método foi utilizada a gelatina como agente quelante com uma razão mássica metal:ligante na proporção 1,0:1,0. O procedimento de síntese foi adaptado de trabalhos do grupo de pesquisa [11,12].

Primeiramente, 1,2190 g de Ni(NO₃)₂.6H₂O foi dissolvido em 100 mL de água destilada a 30 °C e mantido sob agitação magnética durante 5 minutos. Em seguida foi adicionado 1,7657 g de La(NO₃)₃.6H₂O mantendo a agitação por mais 5 minutos a 30 °C. Em seguida o sistema foi submetido a uma elevação de temperatura até estabilizar em 70 °C, quando foi adicionado 1,2191 g de gelatina e mantido sob agitação durante 1 hora. A viscosidade do sistema aquoso aumentou e o mesmo foi submetido à etapa de pré calcinação com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ até chegar à temperatura de 350 °C na qual permaneceu durante 2 horas,

formando o pó precursor. Parte do pó foi calcinada por 2 horas a uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até alcançar $900\text{ }^{\circ}\text{C}$. Os materiais resultantes foram armazenados para análises posteriores. A Figura 05 mostra as etapas realizadas durante a síntese do material.

Figura 05: Etapas realizadas para obtenção do material LaNiO_3 a partir do método proteico modificado.



Fonte: Autoria própria, 2019.

3.2.2 Mekanossíntese

A síntese do material utilizando este método foi realizada com o auxílio de um moinho de esferas da marca Retsch, modelo PM 100 com duas esferas de carbeto de tungstênio, diâmetro de 15 mm e massa média de 26 g. Foi utilizado vaso de moagem composto de aço inox e capacidade para 50 mL.

Para a síntese da perovskita tipo LaNiO_3 foram utilizados o La_2O_3 e o Ni_2O_3 como materiais de partida. O procedimento de síntese foi adaptado de trabalhos do grupo de pesquisa [60]. Pesaram-se massas, a fim de obter 2,5 g de produto final. Foram adicionadas ao vaso de moagem as massas pesadas e o sistema vaso/esferas/pó foi submetido à rotação de 400 rpm durante 6 horas, de modo que a cada 2 horas de moagem havia uma pausa de 30 minutos. Após as decorridas 6 horas, parte do material foi retirada do moinho e armazenada. Outra parte foi transferida para um cadinho de porcelana e imediatamente submetida à calcinação a $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até chegar a $900\text{ }^\circ\text{C}$, permanecendo por 2 horas. Os materiais resultantes foram armazenados para análises posteriores. A Figura 06 mostra as etapas realizadas durante a síntese do material.

Figura 06: Etapas realizadas para obtenção do material LaNiO_3 a partir do método mekanossíntese.



Fonte: Autoria própria, 2019.

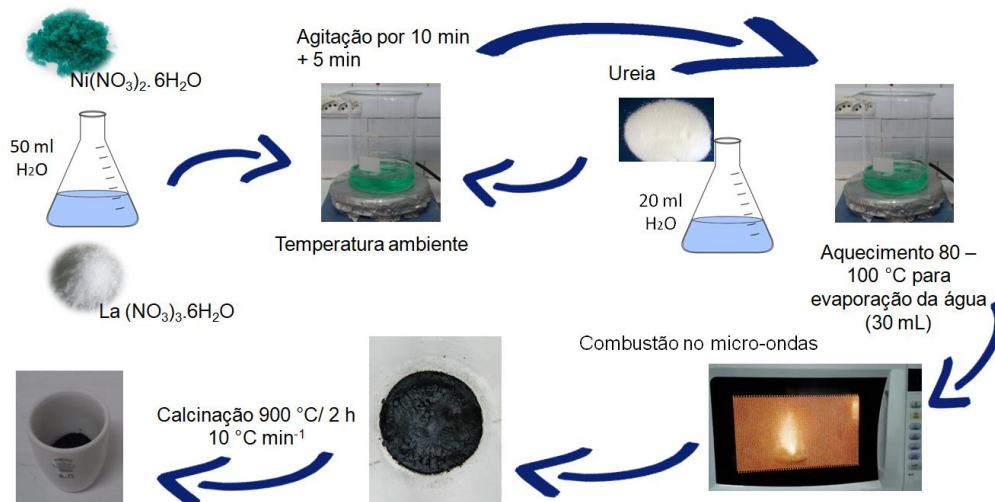
3.2.3 Método da combustão

A síntese do material por este método foi realizada em forno micro-ondas e chapa de aquecimento a fim de verificar a influência da aparelhagem utilizada para propiciar a reação de combustão. O procedimento de síntese foi adaptado de trabalhos da literatura [41,42].

Para a síntese do material do tipo LaNiO_3 , pesaram-se massas, a fim de obter 2,0 g de produto final. Inicialmente, 2,4412 g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 3,5267 g de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foram solubilizados em aproximadamente 50 mL de água destilada sob agitação contínua durante 10 minutos a temperatura ambiente. Paralelamente, foram solubilizados 2,0366 g de $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, em 20 mL de água destilada sob agitação contínua a temperatura ambiente. Em seguida, as duas soluções foram misturadas e homogeneizadas durante 5 minutos a temperatura ambiente num agitador magnético sob agitação contínua.

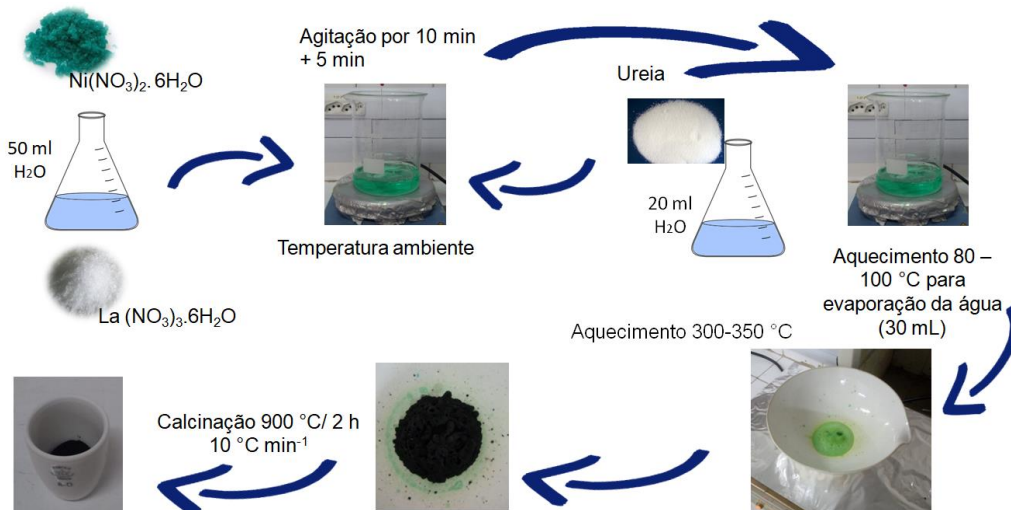
A solução resultante foi colocada em um béquer e sobre uma placa de aquecimento a uma temperatura entre 80 e 110 °C para uma evaporação parcial da água, até obter um volume de aproximadamente 30 mL. Após esta etapa, que foi realizada em duplicata, o volume final da solução foi colocado em uma cápsula de porcelana para aquecimento sobre uma chapa, onde a temperatura foi elevada para 300-350 °C até o término da reação de combustão. Para a combustão no micro-ondas, a solução foi colocada em aparelho micro-ondas da marca Electrolux, em que foi aquecida por cerca de 10 minutos a uma potência de 70 W até o término da reação de combustão. Em seguida, parte do material obtido foi armazenada e outra parte foi calcinada a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ até alcançar 900 °C, permanecendo por 2 horas. Os materiais resultantes foram armazenados para análises posteriores. As Figuras 07 e 08 mostram as etapas realizadas durante as sínteses dos materiais.

Figura 07: Etapas realizadas para obtenção do material LaNiO_3 a partir do método da combustão no micro-ondas.



Fonte: Autoria própria, 2019.

Figura 08: Etapas realizadas para obtenção do material LaNiO_3 a partir do método da combustão na chapa.



Fonte: Autoria própria, 2019.

3.3 Caracterização dos materiais

3.3.1 Difractometria de raios X pelo método do pó

As análises por difração de raios X foram realizadas utilizando um difratômetro Panalytical EMPYREAN configurado com geometria Bragg Brentano, localizado no Departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe, *Campus Itabaiana*. Utilizou-se radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,540562 \text{ \AA}$), 2θ no intervalo de 10 a 60° e passo de varredura de 5° min^{-1} . A identificação dos picos foi realizada através das fichas cristalográficas padrões JCPDS.

Os dados obtidos a partir das análises por DRX, além de permitir a identificação das fases presentes nas amostras, permitiram calcular o tamanho médio do cristalito. O tamanho médio do cristalito foi calculado através da equação de Scherrer [73] (equação 02), em que o valor de β é obtido a partir da equação 03. As cristalinidades das amostras foram determinadas partir da equação 04 e através do *software Excel*, onde as variáveis A' , B' e C' são os valores das intensidades dos picos referentes à fase perovskita do material referência, o qual é o com maior contagem na intensidade [74]. Já A , B e C são os valores das intensidades dos picos também referentes à fase perovskita.

$$D = \frac{0,9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (02)$$

$$\beta^2 = (B^2 - b^2) \quad (03)$$

$$C = \left[\frac{(AB'C') + (BA'C') + (CA'B')}{(A'B'C')} \right] \times 100 \div 3 \quad (04)$$

Onde:

D é o tamanho médio do cristalito;

λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética;

θ é o ângulo de radiação eletromagnética;

β é a largura a meia altura (FWHM) do pico de difração corrigida;

B é a largura a meia altura do pico de DRX da amostra;

b é a largura a meia altura do pico de DRX de uma amostra padrão.

3.3.2 *Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho*

Para verificar a presença de grupos funcionais nas amostras foram feitas análises utilizando um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) de marca Varian, modelo 640-IR. As análises foram realizadas no Laboratório de Corrosão e Nanotecnologia – LCNT da Universidade Federal de Sergipe no Núcleo de Competência em Petróleo e Gás (NUPEG). O brometo de potássio (KBr) foi usado como agente dispersante para formação de pastilha e seco em estufa a 80 °C durante 15 horas.

3.3.3 *Adsorção de nitrogênio a 77 K*

As amostras calcinadas a 900 °C foram submetidas à técnica de adsorção de nitrogênio gasoso a 77 K para a determinação da área superficial específica pelo método BET ponto único com $P/P_0 = 0,30$. As amostras foram previamente submetidas à degaseificação a 300°C por 1 hora em um equipamento da marca QuantaChrome, modelo NOVA 1200e localizado no Departamento de Química no Condomínio de Laboratórios de Química Multiusuários I da Universidade Federal de Sergipe, *Campus de São Cristóvão*.

3.3.4 *Determinação do ponto de carga zero (PCZ)*

O ponto de carga zero (PCZ) para as amostras calcinadas a 900 °C foram determinados com base na metodologia adaptada da literatura [55]. Foi utilizado o método de equilíbrio em sistema de batelada e reproduzido em duplicata para minimização de erros. Em um béquer de 50 mL foram adicionados 15 mg de cada adsorvente a ser analisado e 20 mL da solução de NaCl (Dinâmica) 0,10 mol L⁻¹ previamente preparada e com os valores de pH ajustados de 1 a 11 utilizando soluções de NaOH (Synth) e HCl (Neon) 0,10 mol L⁻¹ e 0,05 mol L⁻¹. As misturas foram agitadas em temperatura ambiente durante uma hora em agitador magnético. Após isso, as amostras foram filtradas em papel de filtro qualitativo e realizou-se a medida do pH final das soluções com um pHmetro de bancada (Micronal).

3.3.5 *Espectrofotometria de absorção na região do UV-Vis*

As análises de espectrofotometria de absorção na região do UV-Vis foram realizadas utilizando espectrofotômetro UV-Vis de marca Shimadzu e modelo UV-1800, localizado no Departamento de Química no Condomínio de Laboratórios de Química Multiusuários II da Universidade Federal de Sergipe, *Campus de São Cristóvão*. Cubetas de quartzo de 3,5 mL foram utilizadas e o procedimento se deu com caminho óptico de 1,0 cm aplicando-se varredura no intervalo de comprimento de onda entre 200 a 700 nm.

3.4 **Ensaio de descoloração do corante azul de metileno em solução aquosa**

3.4.1 *Otimização da metodologia experimental dos ensaios de remoção*

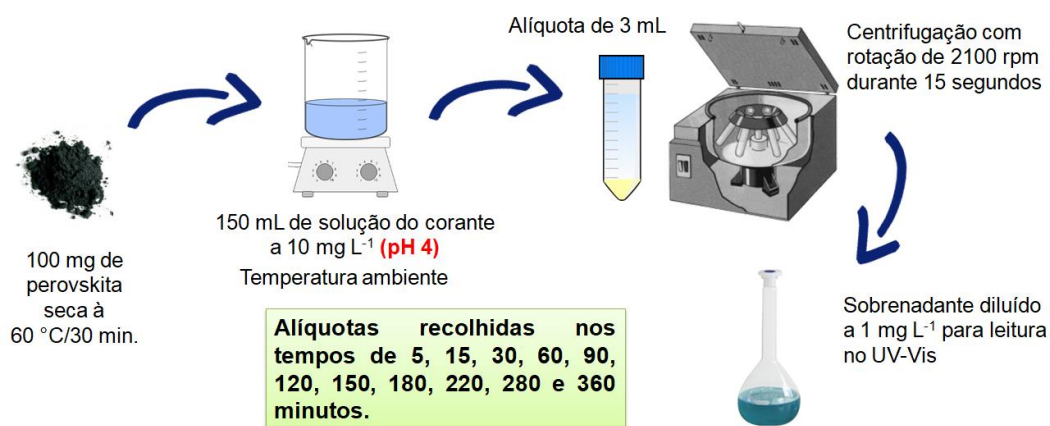
Para otimização da metodologia experimental dos ensaios de remoção do corante azul de metileno do meio, primeiramente foram realizados estudos do efeito do pH do meio e da massa do adsorvente. Para estes estudos foi utilizado o material LN-CCH9, sintetizado pelo método da combustão na chapa. O pH do meio usado foi

pH = 4, pH = 9 e pH = 14 (com duas metodologias de ajuste). As metodologias são descritas a seguir. Para o estudo da massa foi utilizado 50 mg, 75 mg e 100 mg de massa do adsorvente, tendo sido o ensaio realizado no tempo de 360 minutos.

3.4.1.1 *Ensaio de remoção do corante em pH 4*

Antes de iniciar os ensaios de remoção do corante o pH da solução aquosa do corante azul de metileno a 10 mg L^{-1} foi medido e identificado como pH = 4. Para os ensaios de remoção do corante foram transferidos 150 mL da solução referência (10 mg L^{-1}) para um béquer de 250 mL e adicionou-se 100 mg de perovskita previamente seca em estufa à 60°C por um período de 30 minutos. Em seguida, o sistema foi submetido à agitação magnética e nos tempos de 5, 30, 60, 90, 150, 180, 220, 280 e 360 minutos, retirava-se uma alíquota do sobrenadante, submetendo à centrifugação com rotação de 2100 rpm durante 15 segundos, a fim de separar do sobrenadante o adsorvente com a possível quantidade de adsorvato removido da solução. Para cada alíquota, o sobrenadante centrifugado foi diluído a 1 mg L^{-1} e analisado por espectrofotometria de absorção na região do UV-Vis. Contudo, as análises no espectrofotômetro de absorção na região do UV-Vis sugeriram que, o corante não foi removido da solução como já esperado, segundo a literatura [64]. Por esse motivo, novos testes foram realizados a fim de encontrar uma metodologia eficiente para a remoção do corante. Vale ressaltar que o pH do sistema foi medido antes e após os ensaios, onde o pH se manteve constante (pH = 4) e a temperatura do ensaio foi a temperatura ambiente ($T = 22^\circ\text{C}$). A Figura 09 mostra as etapas realizadas durante o ensaio.

Figura 09: Etapas realizadas durante o ensaio de remoção do corante azul de metileno em pH = 4,0.



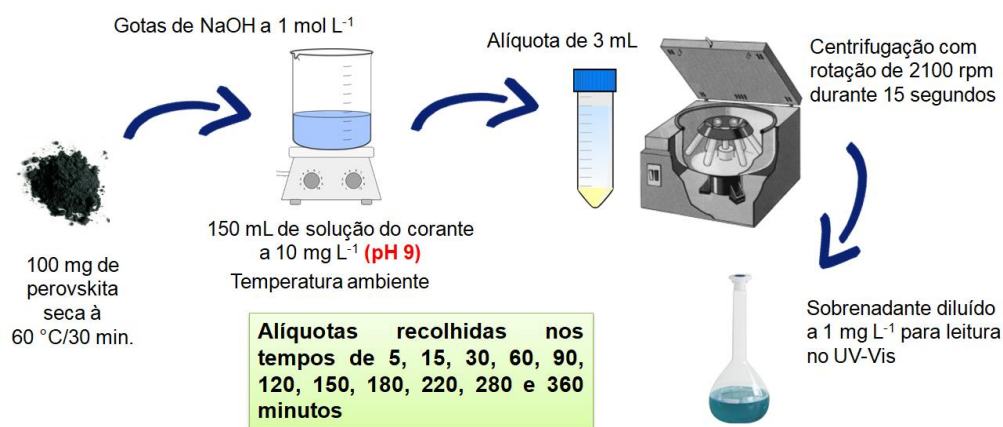
Fonte: Autoria própria, 2019.

3.4.1.2 Ensaio de remoção do corante em pH 9

Segundo a literatura, alguns corantes são adsorvidos em pH acima ou abaixo do ponto de carga zero (PCZ) do adsorvente. O azul de metileno por ser catiônico é adsorvido em pH acima de PCZ do adsorvente [73]. A solução preparada para o teste anterior apresentava pH igual a 4, e a fim de aumentar o pH da solução do corante para então testar a sua remoção do meio com a perovskita foram adicionadas algumas gotas de solução de NaOH a 1,0 mol L⁻¹, onde o pH passou a ser 9 e se manteve do início ao fim do experimento. A temperatura do ensaio foi a temperatura ambiente (T = 22°C).

Utilizando a mesma metodologia do teste anterior referente aos tempos de retirada das alíquotas, tempo de centrifugação e diluição do sobrenadante para a leitura no espectrofotômetro, constatou-se que ocorreu uma pequena remoção do corante do meio. Então, uma nova tentativa foi realizada. A Figura 10 mostra as etapas realizadas durante o ensaio.

Figura 10: Etapas realizadas durante o ensaio de remoção do corante azul de metileno em pH = 9,0.

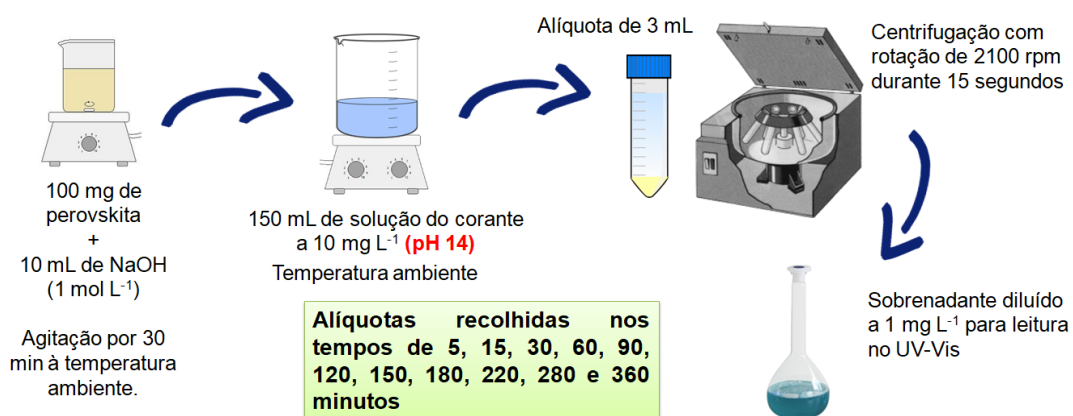


Fonte: Autoria própria, 2019.

3.4.1.3 Ensaio de remoção do corante em pH 14

Para estes ensaios foram adicionados previamente 10 mL de solução aquosa de NaOH (1,0 mol L⁻¹) a 100 mg de perovskita (previamente seca em estufa à 60 °C por um período de 30 minutos). O sistema permaneceu em agitação magnética por 30 minutos e o pH do sistema aumentou para 14 mantendo-se do início ao fim do experimento. Posteriormente, a suspensão perovskita/NaOH foi adicionada a 150 mL da solução do corante para a realização do ensaio de remoção do corante nas mesmas condições descritas anteriormente. Novas leituras no espectrofotômetro foram realizadas e indicaram a remoção do corante. A Figura 11 mostra as etapas realizadas durante o ensaio.

Figura 11: Etapas realizadas durante o ensaio de remoção do corante azul de metileno em pH = 14,0.



Fonte: Autoria própria, 2019.

Na tentativa de otimizar o experimento também foi avaliado o efeito da adição dos 10 mL da solução aquosa de NaOH a 1,0 mol L⁻¹ à solução do corante e não aos 100 mg de perovskita. Os ensaios de remoção do corante foram conduzidos nas mesmas condições descritas anteriormente. Os resultados obtidos foram muito próximos, indicando que a alteração do pH é o fator que colabora com a remoção do corante. Portanto, os demais ensaios foram realizados com mudança de pH do meio para 14, adicionando-se a suspensão perovskita/NaOH à solução do corante azul de metileno. As medidas foram realizadas em triplicata e a temperatura ambiente.

A partir dos ensaios de remoção do corante azul de metileno foi possível determinar a quantidade de corante removido do meio e a eficiência dos materiais, bem como fazer o estudo da cinética de remoção.

A quantidade (q) de corante removido do meio foi determinada a partir da equação 05.

$$q = \frac{V(C_0 - C_t)}{m} \quad (05)$$

Onde:

V é o volume da solução, em L;

C_0 é a concentração inicial da solução, em mg L^{-1} ;

C_t é a concentração da solução no tempo t , em mg L^{-1} ;

m é a massa do adsorvente, em gramas.

Os valores da eficiência de adsorção, E (%), foram calculados com base na equação 06 [75].

$$E = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100 \quad (06)$$

Onde:

C_t é a concentração da solução em determinado tempo;

C_0 é a concentração inicial da solução.

O estudo cinético de adsorção foi realizado com base nos modelos de pseudo-primeira-ordem [76], pseudo-segunda-ordem [77] e Elovich [78] conforme as equações 07, 08 e 09, respectivamente, aplicando os dados experimentais da Tabela 07. Tais resultados estão dispostos na Tabela 08.

$$q_t = q_1(1 - e^{(-k_1 t)}) \quad (07)$$

Onde:

q_t é a capacidade de adsorção no tempo t , em mg g^{-1} ;

q_1 é o valor teórico da capacidade de adsorção no equilíbrio, em mg g^{-1} ;

k_1 é a constante de velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem, em min^{-1} ;

t é o tempo, em minutos.

$$q_t = \frac{t}{\left(\frac{1}{k_2 q^2}\right) + \left(\frac{t}{q}\right)} \quad (08)$$

Onde:

k_2 é a constante de velocidade de adsorção de pseudo-segunda ordem, em $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$.

$$q_t = \frac{1}{\alpha} \ln(1 + \alpha \beta t) \quad (09)$$

Onde:

α ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) é a taxa de adsorção inicial

β (mg g^{-1}) representa a constante de dessorção.

3.5 Estudos de recuperação e reutilização dos materiais

Visando avaliar a recuperação da perovskita para um re-uso, após o ensaio de remoção, o sistema resultante foi centrifugado e o material sólido recuperado foi seco em estufa a 60°C por 30 minutos e armazenado. Uma parte deste foi calcinado em forno mufla a 900°C por 2 horas. O material sólido recuperado foi caracterizado por DRX.

Para os testes de reutilização das perovskitas foram utilizados este material calcinado e a mesma proporção massa de perovskita/volume de solução a 10 mg L^{-1} e $\text{pH} = 14$ conforme descrito anteriormente, porém com redução proporcional da massa da perovskita e volume da solução. Os ensaios foram conduzidos de forma similar ao descrito anteriormente, exceto que a solução foi analisada no espectrofotômetro apenas no tempo máximo de análise (360 minutos).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização estrutural dos materiais

A Tabela 04 mostra os resultados para o tamanho médio do cristalito da fase LaNiO_3 sintetizadas pelos diferentes métodos. O material LaNiO_3 sintetizado pelo método proteico modificado apresentou tamanho do cristalito de 17 nm, mantendo-se coerente com trabalhos anteriores, que obtiveram tamanhos entre 11 e 15 nm [12,74]. Os resultados para os materiais LaNiO_3 sintetizados pelos outros métodos apresentaram valores menores de tamanho de cristalito em relação ao método proteico modificado. Para o material LaNiO_3 sintetizado pelo método da mecanossíntese, o menor tamanho de cristalito já era esperado em consequência do atrito entre as esferas e os pós, provocando fragmentação durante o processo [79].

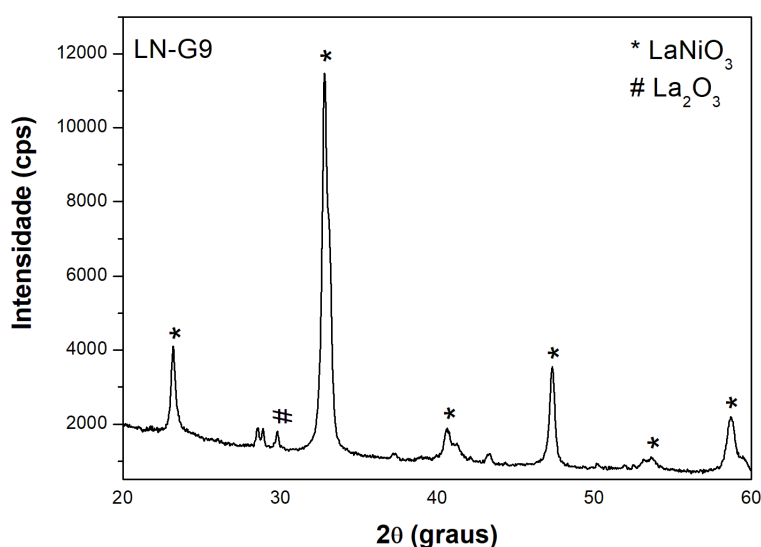
Tabela 04: Dados de cristalinidade e tamanho médio do cristalito LaNiO_3 dos materiais obtidos por diferentes métodos de síntese.

Método de Síntese	Amostra	Tamanho médio do cristalito (nm)	Cristalinidade (%)
Proteico modificado	LN-G9	17	69
Mecanossíntese	LN-M9	4	66
Combustão (micro-ondas)	LN-CM9	5	78
Combustão (chapa)	LN-CCH9	9	100

Para o material LaNiO_3 sintetizado pelo método proteico modificado foi feita a análise por DRX do material calcinado a 900 °C (LN-G9). O resultado está disposto na Figura 12, de modo que o padrão de difração revelou a presença de dois picos de altas intensidades, referentes à fase perovskita, cujo ângulo 2θ são 32,83° e 47,34°, respectivamente e outros de mais baixa intensidade também relativos a estrutura perovskita tais como, 23,19°, 40,68°, 53,60° e 58,68°, todos com base na carta JCPDS n° 34-1028. Segundo a carta JCPDS n° 83-1355, o pico cujo ângulo 2θ é 29,80°, refere-se ao La_2O_3 . Este produto pode ser formado, uma vez que, o nitrato

de lantânio é um dos reagentes utilizados no processo de síntese. Os picos não indicados por símbolos representam fases não identificadas.

Figura 12: Padrão de difração de raios X do material LN-G9, sintetizado pelo método proteico modificado.

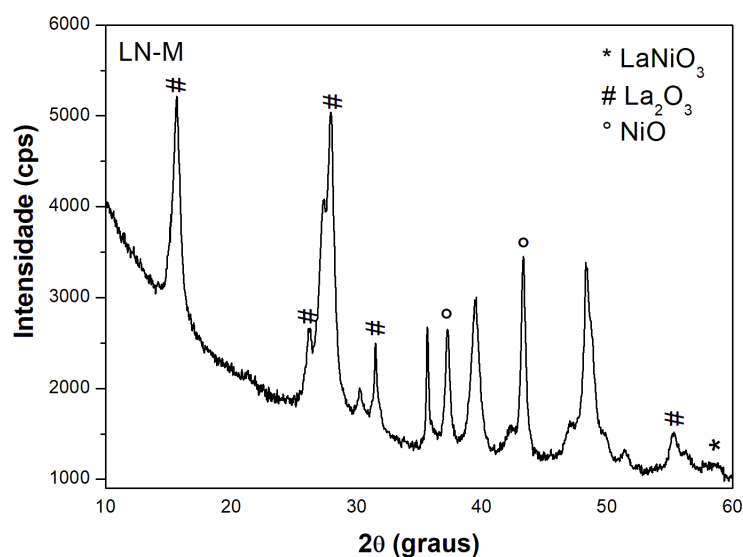


Fonte: Autoria própria, 2019.

As análises por DRX dos materiais não calcinado (LN-M) e calcinado a 900 °C (LN-M9), sintetizados pelo método da mecanossíntese, cujos resultados estão dispostos nas Figuras 13 e 14, respectivamente, de modo que o padrão de difração para o material LN-M revelou a existência de um pico de baixa intensidade referente à fase perovskita cujo ângulo 2θ é 58,63 de acordo com a carta JCPDS n° 33-0711. Entretanto, revelou a presença de picos referentes aos pós precursores, em que um deles mostra a fase La_2O_3 , segundo a carta JCPDS n° 83-1355, cujo ângulo 2θ é 27,94°, e os de medidas 37,25° e 43,29° indicam a presença do NiO , segundo a carta JCPDS n° 44-1159. Ainda para o material LN-M foram identificados picos cujos ângulos 2θ são 15,65°, 26,26°, 31,51° e 55,32°, segundo a carta JCPDS n° 83-1355, que sugere a presença do La_2O_3 . Para o material LN-M9 podemos observar a presença de dois picos referentes aos pós precursores, em que um deles mostra a

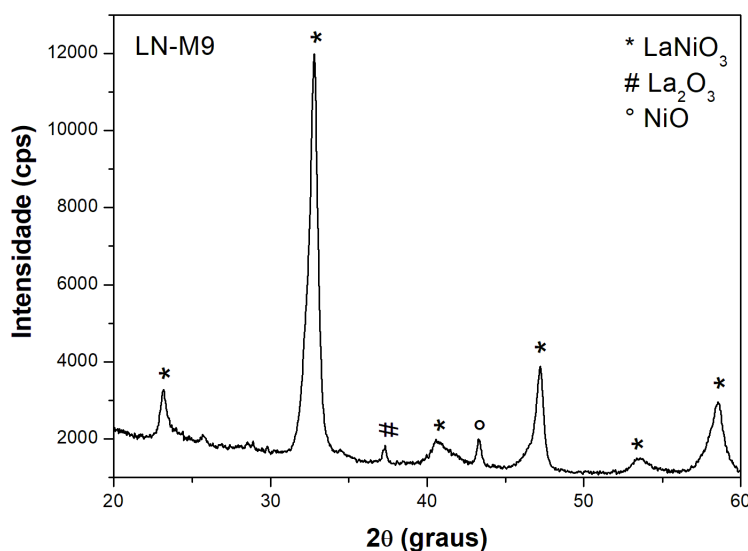
fase La_2O_3 , segundo a carta JCPDS n° 83-1355, cujo ângulo 2θ é $37,31^\circ$, e o de medida $43,26^\circ$ indica a presença do NiO , segundo a carta JCPDS n° 44-1159. Ainda para esse material, temos a presença de picos referentes à fase perovskita. Sendo, dois de mais alta intensidade, cujos ângulos 2θ são $32,79^\circ$ e $47,23^\circ$, e quatro picos de baixas intensidades, cujos ângulos 2θ são $23,16^\circ$, $40,56^\circ$, $53,56^\circ$, $58,55^\circ$ com base na carta JCPDS n° 33-0711.

Figura 13: Padrão de difração de raios X do material LN-M, sintetizado pelo método da mecanossíntese.



Fonte: Autoria própria, 2019.

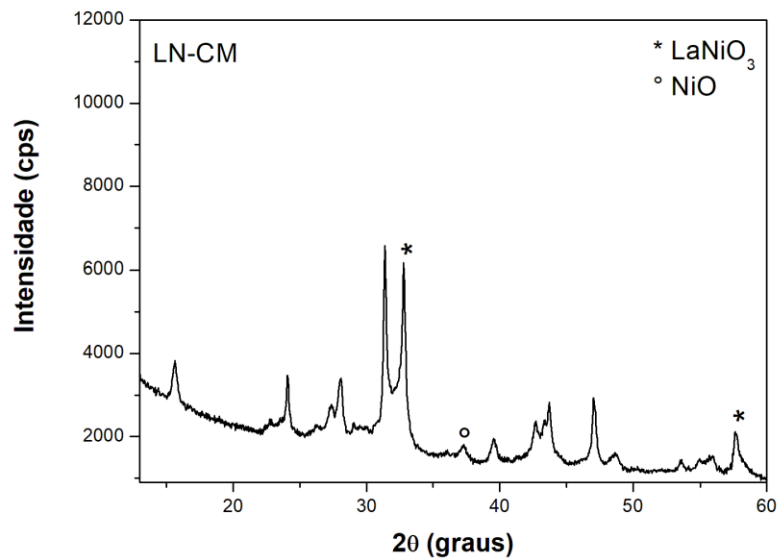
Figura 14: Padrão de difração de raios X do material LN-M9, sintetizado pelo método da mecanossíntese.



Fonte: Autoria própria, 2019.

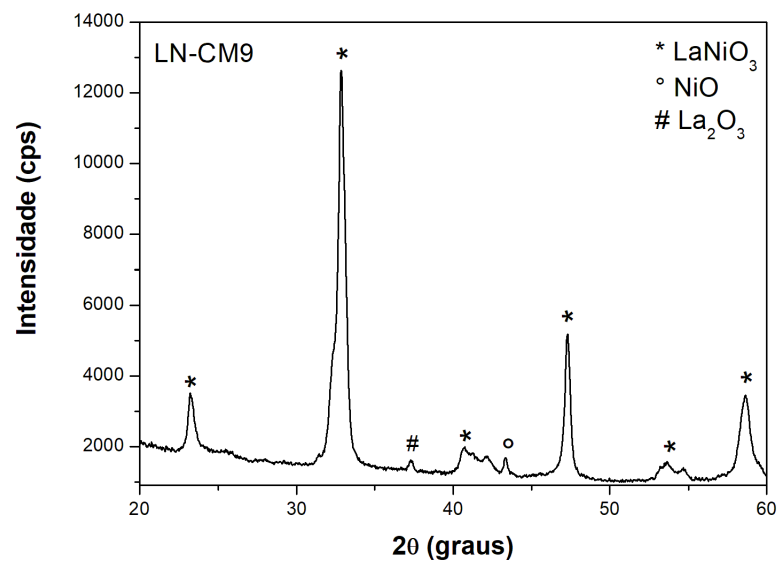
Para as amostras tipo LaNiO_3 sintetizadas pelo método da combustão no micro-ondas, foram feitas as análises por DRX do material não calcinado (LN-CM) e calcinado a 900 °C (LN-CM9). Os resultados estão dispostos nas Figuras 15 e 16, respectivamente, de modo que o padrão de difração revelou a presença de dois picos referentes à fase perovskita para o material LN-CM, cujos ângulos 2θ são 32,80° e 53,55°, sendo este segundo de mais baixa intensidade e o pico 37,29° é referente ao NiO segundo a carta JCPDS n° 44-1159. Pelo padrão do material calcinado (LN-CM9), podemos perceber a presença de três picos de mais alta intensidade referentes à fase perovskita, cujos ângulos 2θ são 32,84°, 47,32° e 58,65°, e outros três picos de mais baixa intensidade, cujos ângulos 2θ são 23,20°, 40,74° e 53,62° com base na carta JCPDS n° 34-1028. Segundo as cartas JCPDS n°83-1355 e 44-1159. Outras fases também estão presentes e são referentes aos La_2O_3 e NiO , em que os ângulos 2θ são 37,29° e 43,33°, respectivamente.

Figura 15: Padrão de difração de raios X do material LN-CM, sintetizado pelo método da combustão no micro-ondas.



Fonte: Autoria própria, 2019.

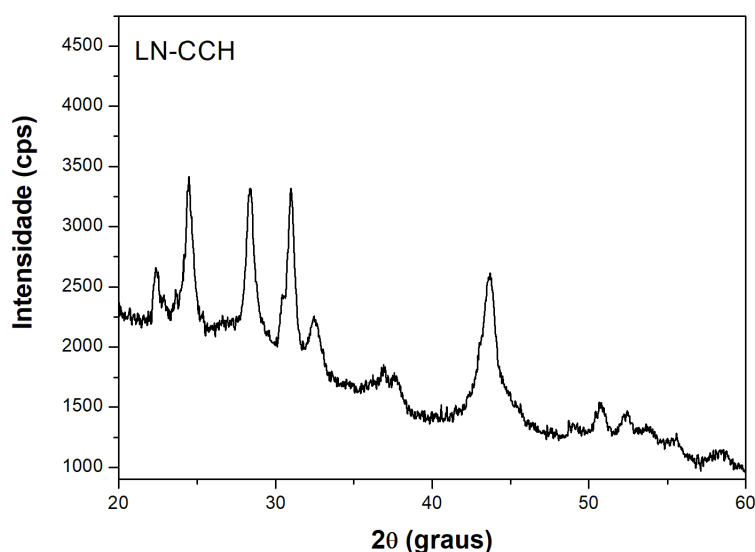
Figura16: Padrão de difração de raios X do material LN-CM9, sintetizado pelo método da combustão no micro-ondas.



Fonte: Autoria própria, 2019.

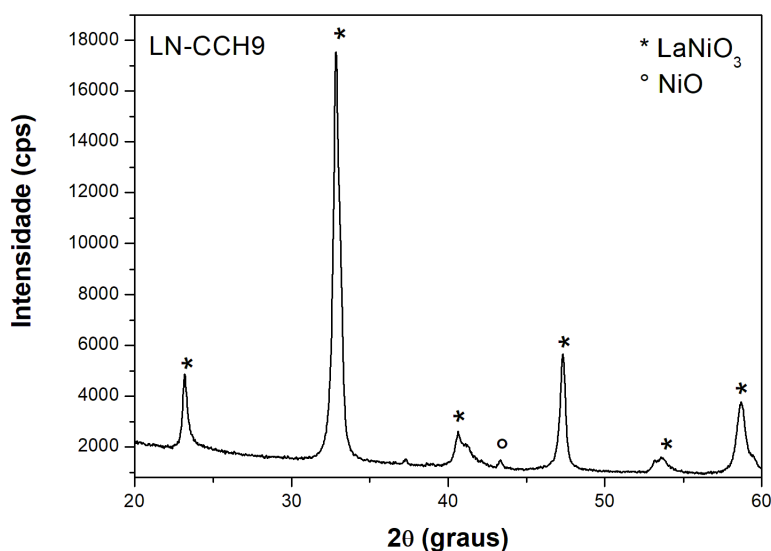
Para os materiais sintetizados pelo método da combustão na chapa de aquecimento, foram feitas as análises por DRX do material não calcinado (LN-CCH) e calcinado a 900 °C (LN-CCH9). Os resultados estão dispostos nas Figuras 17 e 18, respectivamente, de modo que a partir do padrão de difração para o material LN-CCH não foi possível identificar fases. Contudo, para o material calcinado (LN-CCH9) o padrão indicou a presença de picos de alta intensidade referentes à fase perovskita, cujos ângulos 2θ são 23,20°, 32,85°, 47,34°, 58,67°, e picos de baixa intensidade, mas que se referem também à perovskita, cujos ângulos 2θ são 40,64° e 53,59° com base na carta JCPDS n° 34-1028. O pico de medida 2θ 43,36° refere-se ao NiO, segundo a carta de n° 44-1159.

Figura 17: Padrão de difração de raios X do material LN-CCH, sintetizado pelo método da combustão na chapa de aquecimento.



Fonte: Autoria própria, 2019.

Figura18: Padrão de difração de raios X do material LN-CCH9, sintetizado pelo método da combustão na chapa de aquecimento.



Fonte: Autoria própria, 2019.

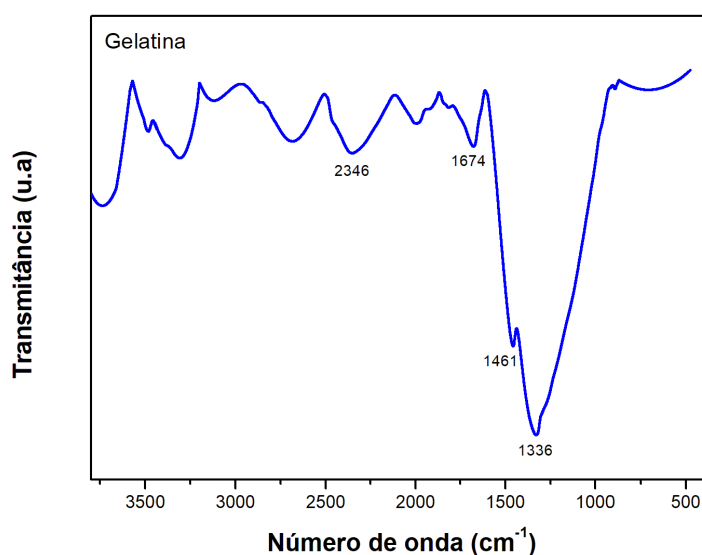
Os padrões de difração de raios X revelam que, principalmente, para os materiais calcinados, a fase perovskita é a principal e que algumas outras fases se fazem presentes.

Os espectros de FTIR para os materiais não calcinados e calcinados, respectivamente, sintetizados pelo método proteico modificado, combustão no micro-ondas, combustão na chapa e mecanossíntese, permitem observar, principalmente, as bandas características da ligação metal-oxigênio, evidenciando a formação da fase perovskita. Além disso, temos os dados para as análises da gelatina utilizada no método proteico modificado.

O espectro FTIR da gelatina (Figura 19) mostra uma banda na região 3600-3000 cm^{-1} , a qual se refere ao estiramento de ligação O-H [80,81]. A gelatina é uma proteína formada por aminoácidos unidos por ligações peptídicas e o espectro confirma isso através da presença de uma banda em 2346 cm^{-1} , que indica o estiramento das ligações N-H referentes às amins primárias. Outra evidência importante que indica a presença de aminoácidos é a presença de uma banda em

1674 cm^{-1} que é referente a uma sobreposição das bandas referentes aos estiramentos assimétricos das ligações N-H e COO^- [65]. Em 1461 cm^{-1} temos a presença da banda referente à deformação angular da ligação N-H de amina primária. Em 1336 cm^{-1} ocorre à banda correspondente ao estiramento assimétrico das ligações COO^- [81,82].

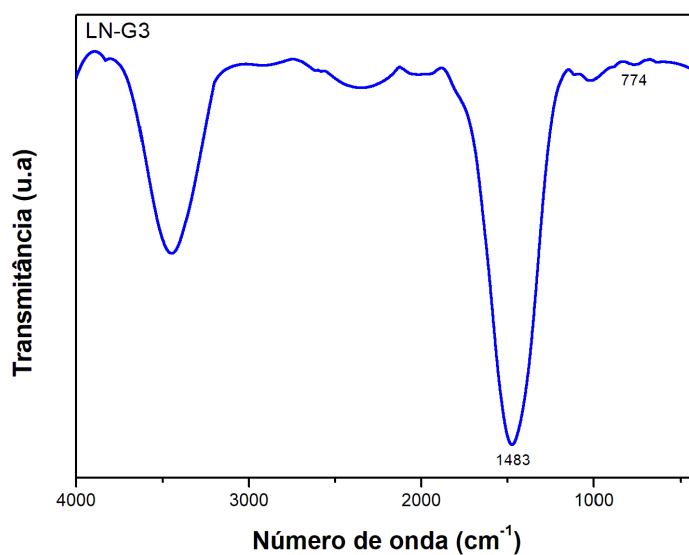
Figura 19: Espectro vibracional de absorção na região infravermelho para gelatina.



Fonte: Autoria própria, 2019.

Para o material não calcinado sintetizado pelo método proteico modificado (LN-G3), Figura 20, temos a presença da banda em 1483 cm^{-1} referente à amina primária, vez que foi utilizado como reagente a gelatina [81]. A banda 774 cm^{-1} , indica a possível formação da fase perovskita, na qual temos a ligação metal-oxigênio [82].

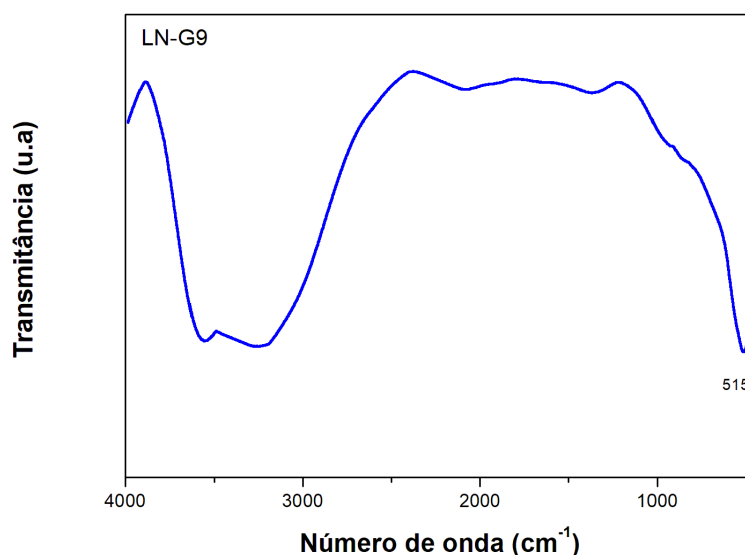
Figura 20: Espectro vibracional de absorção na região infravermelho para o material não calcinado (LN-G3) sintetizado pelo método proteico modificado.



Fonte: Autoria própria, 2019.

Para o material calcinado sintetizado pelo método proteico modificado (LN-G9), temos a presença da banda 515 cm⁻¹, corroborando com a ideia de formação da fase perovskita, na qual os metais estão coordenados aos átomos de oxigênio [82]. Entretanto, temos a ausência de outras bandas referentes às aminas primárias e aos grupos COO⁻, devido à decomposição da matéria orgânica após a calcinação a 900 °C.

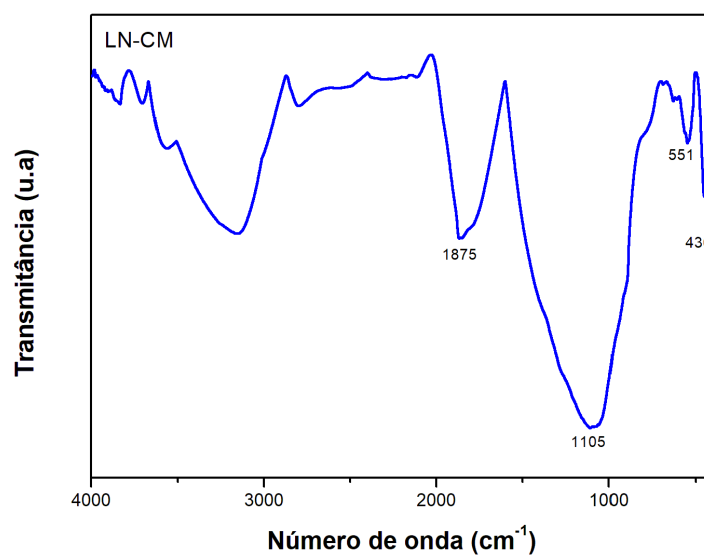
Figura 21: Espectro vibracional de absorção na região infravermelho para o material calcinado (LN-G9) sintetizado pelo método proteico modificado.



Fonte: Autoria própria, 2019.

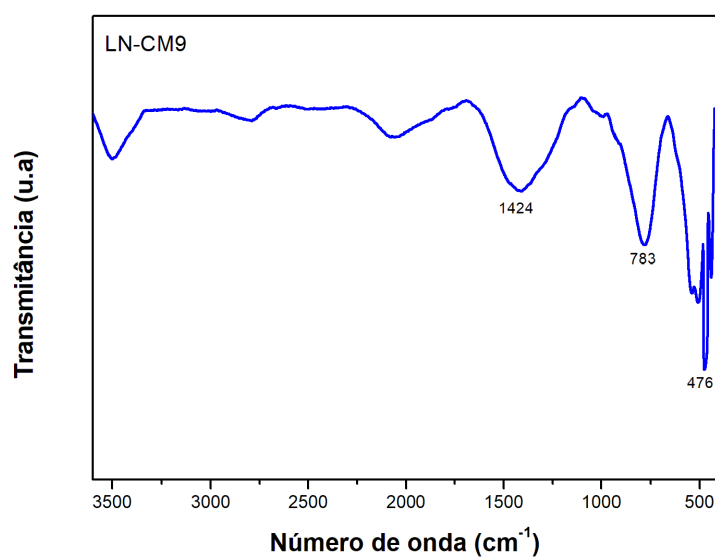
As Figuras 22 e 23 mostram os espectros vibracionais de absorção na região infravermelho para o material não calcinado e calcinado sintetizado pelo método da combustão no micro-ondas. Para os materiais sintetizados pelo método da combustão no micro-ondas, temos a presença de bandas na faixa de 1875 e 1105 cm^{-1} que se referem à sobreposição das bandas dos estiramentos assimétricos das ligações N-H e COO^- [81]. Isso ocorre porque a ureia foi utilizada durante a síntese. Outras bandas importantes são aquelas correspondentes ao estiramento da ligação metal-oxigênio que ocorrem na faixa entre 700 e 476 cm^{-1} , corroborando com a ideia de existência de óxido, na qual os metais estão coordenados aos átomos de oxigênio [82].

Figura 22: Espectro vibracional de absorção na região infravermelho para o material não calcinado (LN-CM) sintetizado pelo método da combustão no micro-ondas.



Fonte: Autoria própria, 2019.

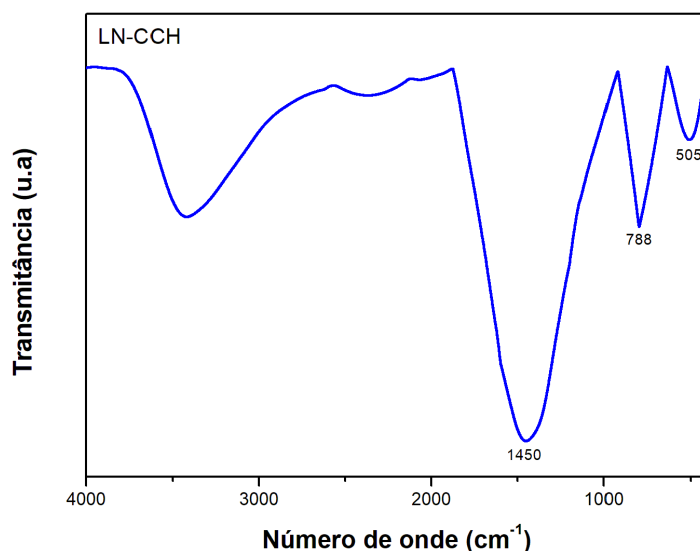
Figura 23: Espectro vibracional de absorção na região infravermelho para o material calcinado (LN-CM9) sintetizado pelo método da combustão no micro-ondas.



Fonte: Autoria própria, 2019.

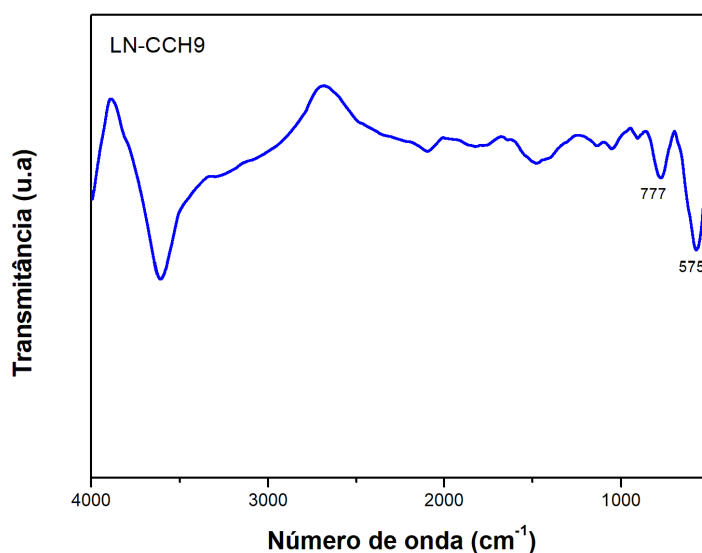
Os espectros vibracionais de absorção na região infravermelho para os materiais sintetizados pelo método da combustão na chapa estão mostrados nas Figuras 24 e 25. Como os materiais sintetizados pelo método da combustão na chapa de aquecimento foram preparados utilizando a ureia como reagente durante a síntese, temos a presença de banda na faixa de 1450 cm^{-1} que se refere à sobreposição das bandas dos estiramentos assimétricos das ligações N-H e COO^- [81,82]. Sendo que, para o material calcinado a $900\text{ }^\circ\text{C}$ (LN-CCH9) temos o desaparecimento da banda que caracteriza o grupo COO^- . Isso ocorre devido à decomposição da matéria orgânica na temperatura de calcinação. Outras bandas importantes são aquelas correspondentes ao estiramento da ligação metal-oxigênio que ocorrem na faixa entre 700 e 575 cm^{-1} , corroborando com a ideia de formação do óxido [82].

Figura 24: Espectro vibracional de absorção na região infravermelho para o material não calcinado (LN-CCH) sintetizado pelo método da combustão na chapa.



Fonte: Autoria própria, 2019.

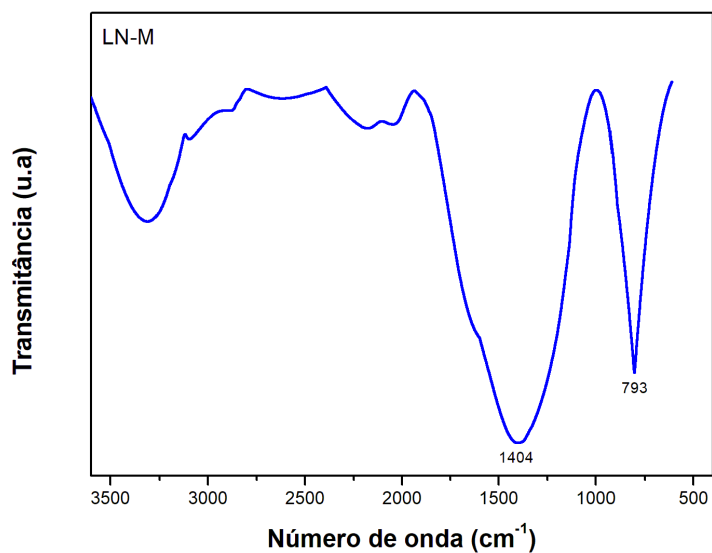
Figura 25: Espectro vibracional de absorção na região infravermelho para o material calcinado (LN-CCH9) sintetizado pelo método da combustão na chapa.



Fonte: Autoria própria, 2019.

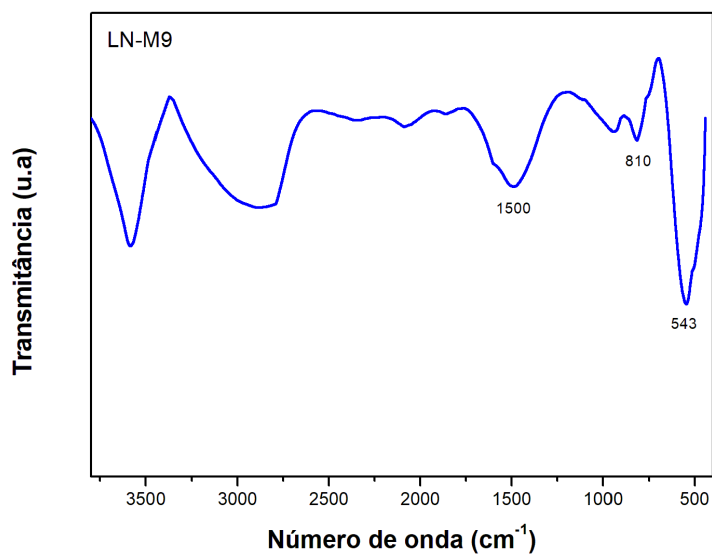
Os espectros vibracionais de absorção na região infravermelho para os materiais sintetizados pelo método da mecanossíntese estão mostrados nas Figuras 26 e 27. Para os materiais sintetizados pelo método da mecanossíntese, não temos a presença de bandas que se referem à sobreposição das bandas dos estiramentos assimétricos das ligações N-H e COO^- , vez que não foram utilizados como reagentes a gelatina e a ureia [81]. Contudo, outras bandas importantes são aquelas correspondentes ao estiramento da ligação metal-oxigênio que ocorrem na faixa entre 700 e 543 cm^{-1} , corroborando com a ideia de formação de óxido [82].

Figura 26: Espectro vibracional de absorção na região infravermelho para o material não calcinado (LN-M) sintetizado pelo método da mecanossíntese.



Fonte: Autoria própria, 2019.

Figura 27: Espectro vibracional de absorção na região infravermelho para o material calcinado (LN-M9) sintetizado pelo método da mecanossíntese.



Fonte: Autoria própria, 2019.

Para os materiais sintetizados pelo método da mecanossíntese, as bandas referentes ao desdobramento das ligações M-O-H (M = metal) aparecem na região de 1400 e 1500 cm^{-1} .

4.2 Determinação do PCZ e propriedades texturais

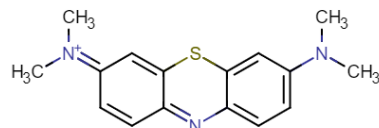
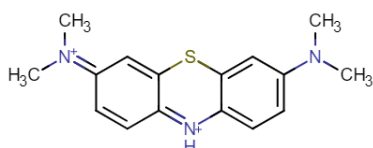
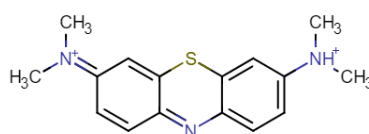
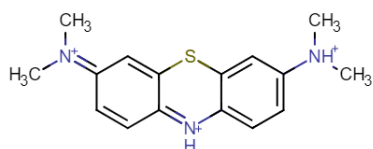
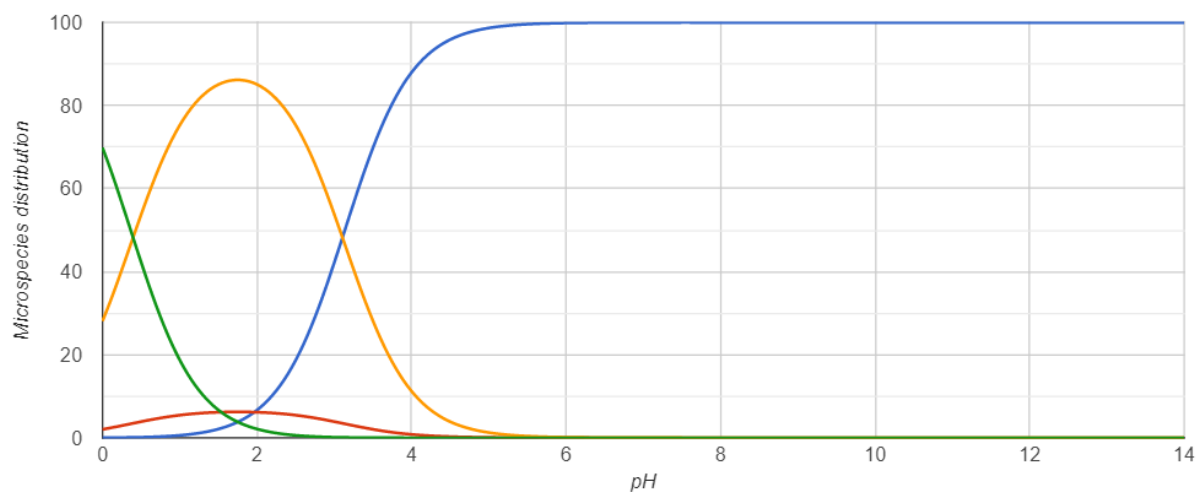
Para uma alta capacidade adsorptiva em processos práticos de separação é necessário escolher um adsorvente adequado. Os adsorventes são partículas sólidas porosas, com capacidade de adsorção medida, principalmente, pelas suas propriedades texturais [83].

A Figura 21 mostra os resultados do Ponto de carga zero (PCZ) para os materiais LaNiO_3 sintetizados por diferentes métodos: LN-G9 (a), LN-CM9 (b), LN-CCH9 (c) e LN-M9 (d).

Uma das caracterizações importantes para materiais adsorventes é o Ponto de Carga Zero (PCZ). Este parâmetro indica o valor de pH no qual um sólido apresenta carga nula em sua superfície. Quando o pH do meio é menor do que o pH do PCZ do material, a sua superfície ficará carregada positivamente e ocorrerá a adsorção de partículas negativamente carregadas (espécies aniônicas). Sendo assim, quando o pH do meio é maior do que o pH do PCZ do material, a sua superfície ficará carregada negativamente e ocorrerá a adsorção de partículas positivamente carregadas (espécies catiônicas) [83,84]. Como o azul de metileno é considerado um corante catiônico, a sua adsorção ocorre quando o pH do meio é maior do que o pH do PCZ da perovskita utilizada, neste trabalho, como adsorvente.

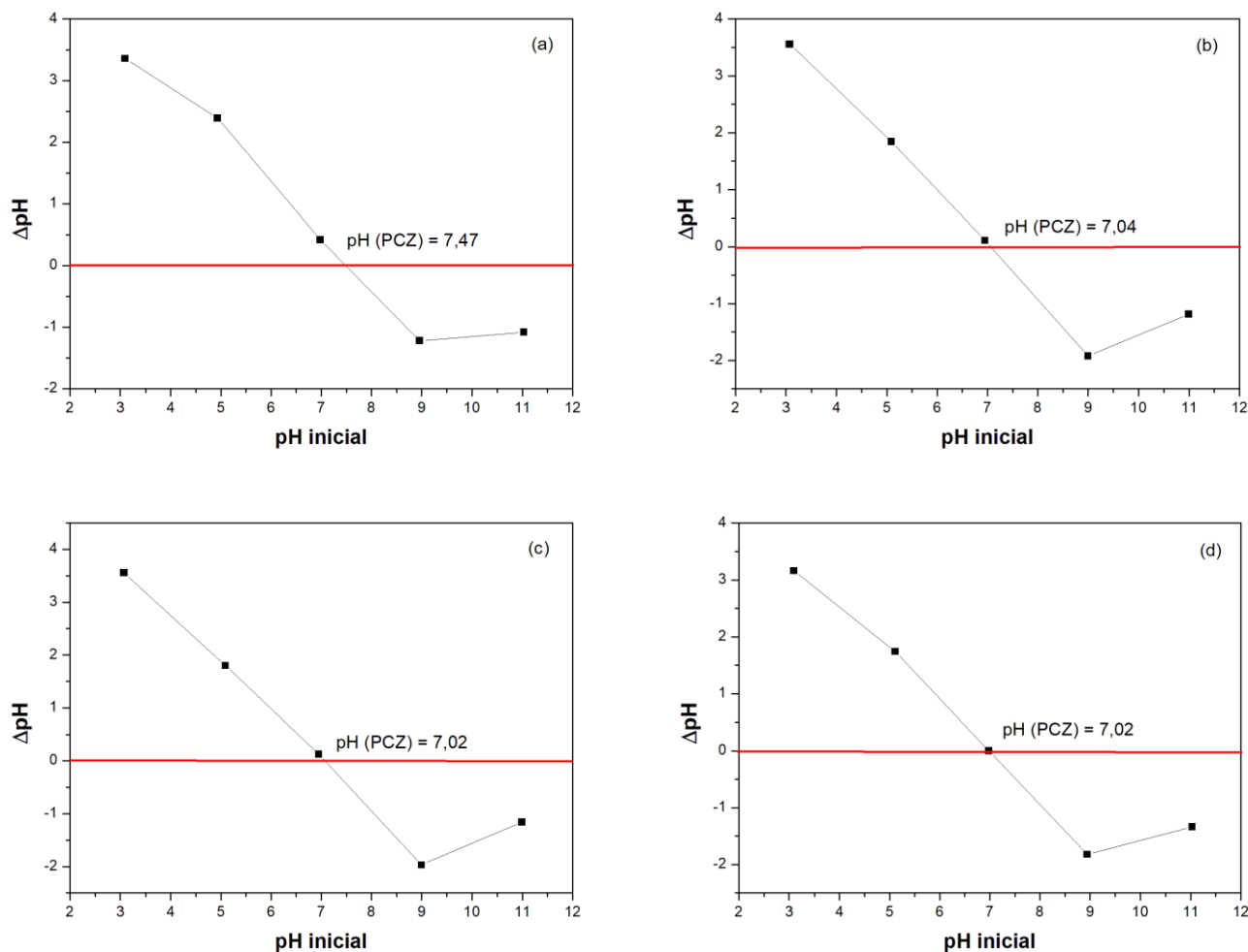
A Figura 28 mostra a distribuição percentual das frações das diferentes espécies do corante azul de metileno em diferentes valores de pH. As espécies para quaisquer valores de pH são catiônicas, corroborando com a ideia de que o material adsorvente estará interagindo com as partículas do corante quando sua superfície estiver carregada negativamente, ou seja, quando o pH do meio for maior do que o pH do PCZ do adsorvente.

Figura 28: Distribuição das espécies do corante azul de metileno em diferentes valores de pH em meio aquoso.



Fonte: CHEMICALIZE [66].

Figura 29: Ponto de carga zero (PCZ) para os materiais LN-G9 (a), LN-CM9 (b), LN-CCH9 (c) e LN-M9 (d).



Fonte: Autoria própria, 2019.

Pelos gráficos da Figura 29, podemos inferir que o pH do PCZ da perovskita do tipo LaNiO_3 é de aproximadamente $\text{pH} = 7$ para todos os materiais sintetizados pelos diferentes métodos de síntese. Este valor já era esperado, uma vez que para o teste de remoção do corante no pH 4 a adsorção não ocorreu, já para o teste em pH 9, os resultados revelaram indícios de uma possível adsorção. Contudo, a alta capacidade adsortiva do material se dá para valores de pH superiores a 9, onde a superfície do material se encontra ainda mais negativa, interagindo com espécies catiônicas como por exemplo, as partículas do corante azul de metileno [83,84].

A área superficial de adsorventes também é um parâmetro relevante para estudos de remoção de corantes. As áreas superficiais das perovskitas LaNiO_3 sintetizadas pelos diferentes métodos de síntese foi determinada através das análises de adsorção de N_2 a 77 K e aplicando-se o método BET [46].

A Tabela 05 mostra os resultados para os materiais sintetizados pelos diferentes métodos de síntese. Os valores de área para os materiais sintetizados por mecanossíntese e por combustão no micro-ondas foram muito próximos do valor reportado na literatura, que é de $26 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para o mesmo material sintetizado pelo método proteico modificado, porém, utilizando a fibra da soja ao invés da gelatina como agente quelante [84].

Tabela 05: Dados de área total (A_{BET}) e PCZ dos materiais LaNiO_3 obtidos por diferentes métodos de síntese.

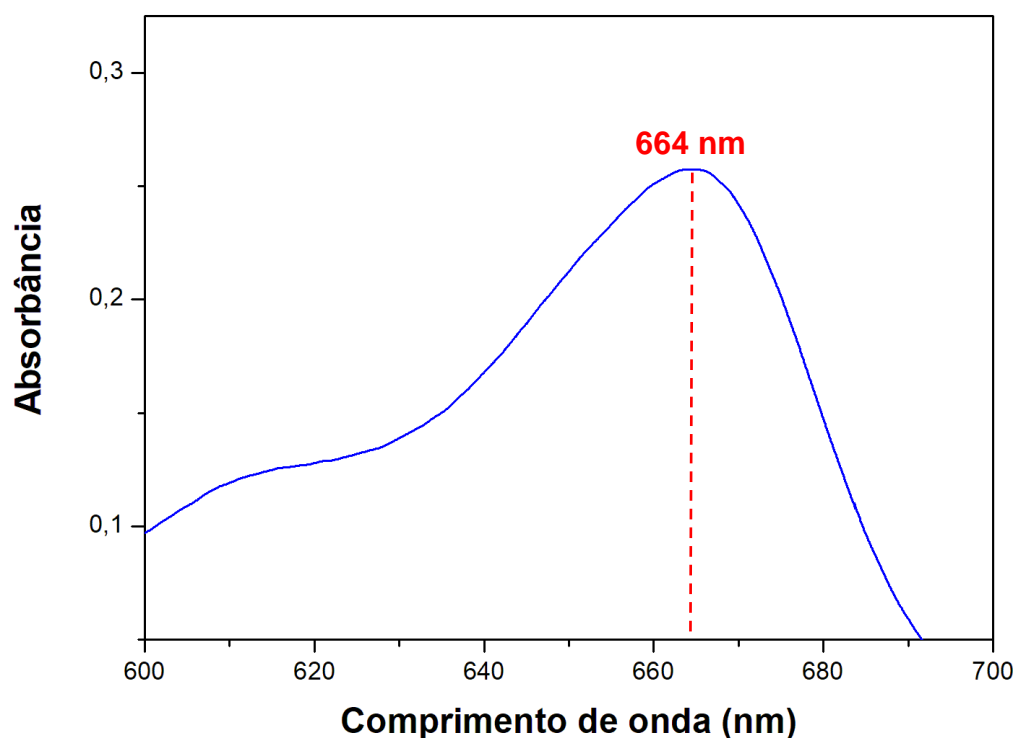
Método de Síntese	Amostra	$A_{\text{BET}} (\text{m g}^{-1})$	PCZ
Proteico modificado	LN-G9	15	7,47
Mecanossíntese	LN-M9	30	7,02
Combustão (micro-ondas)	LN-CM9	25	7,04
Combustão (chapa)	LN-CCH9	17	7,02

4.3 Aplicação das perovskitas na remoção do corante Azul de Metileno

4.3.1 Obtenção do espectro de varredura

A partir do levantamento do espectro de varredura em espectrofotômetro de absorção na região do UV-Vis, constatou-se que a região de maior absorção para o corante azul de metileno é 664 nm como mostra a Figura 30.

Figura 30: Espectro de absorção na região do UV-Vis para a solução aquosa do corante azul de metileno a 1 mg L^{-1} .

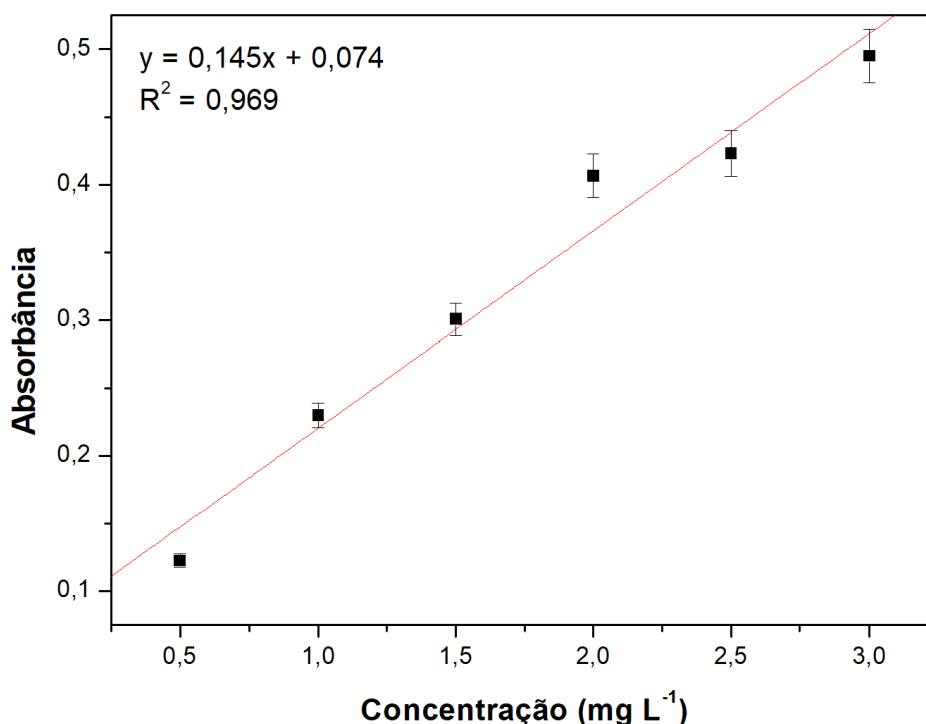


Fonte: Autoria própria, 2019.

4.3.2 Curva analítica da solução aquosa do corante azul de metileno

Previamente aos estudos de remoção do corante foi obtida uma curva analítica (Figura 31) a partir da média das absorbâncias no comprimento de onda máximo das soluções aquosas do corante do azul de metileno nas respectivas concentrações $0,5$; $1,0$; $1,5$; $2,0$; $2,5$ e $3,0 \text{ mg L}^{-1}$ (triplicata). A partir destes dados foram estimadas as concentrações reais das soluções utilizadas nos ensaios, e consequentemente para determinação do erro e desvio padrão associados à metodologia experimental.

Figura 31: Curva de calibração da solução aquosa do azul de metileno na faixa de 0,5 a 3,0 mg L⁻¹ em comprimento de onda máximo de 664 nm.

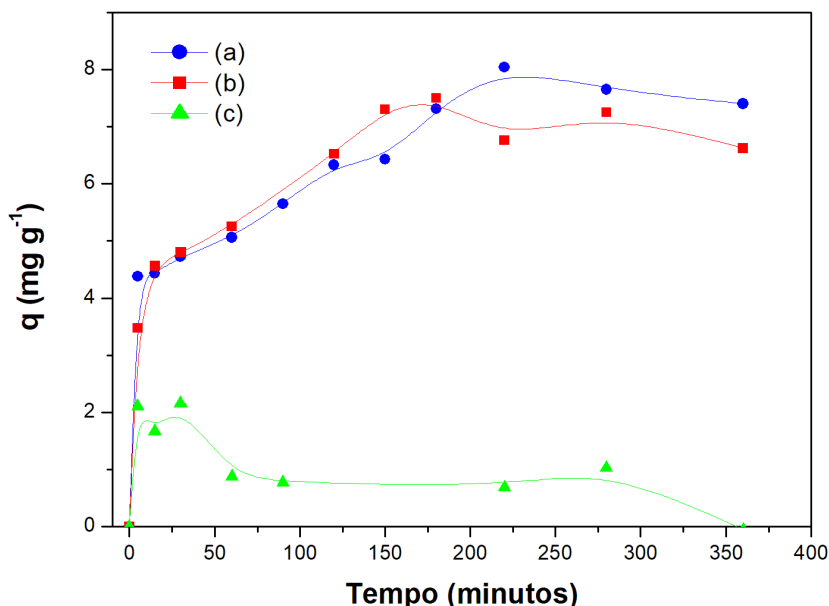


Fonte: Autoria própria, 2019.

4.3.3 Estudos do efeito do pH do meio e da massa de adsorvente

A Figura 32 mostra os resultados da otimização da metodologia experimental dos ensaios de remoção do corante de azul de metileno usando a amostra LN-CCH9. Para os ensaios com ajuste prévio do pH do meio com o sistema perovskita + solução NaOH para pH = 14 (a), com ajuste de pH do meio para pH = 14 com adição de solução NaOH ao corante (b) e sem ajuste do pH do meio (pH = 4) (c). Os resultados são apresentados em função da quantidade de corante removido em mg g⁻¹ usando a amostra LN-CCH9, sintetizado pelo método da combustão na chapa. Esta amostra foi escolhida por ser o material de maior cristalinidade. Estes testes foram conduzidos em três condições distintas.

Figura 32: Quantidade de corante removido do meio em diferentes tempos e condições usando o material LN-CCH9: (a) pH = 14 com ajuste prévio no sistema perovskita + solução NaOH, (b) pH = 14 com ajuste na solução do corante e (c) pH = 4.

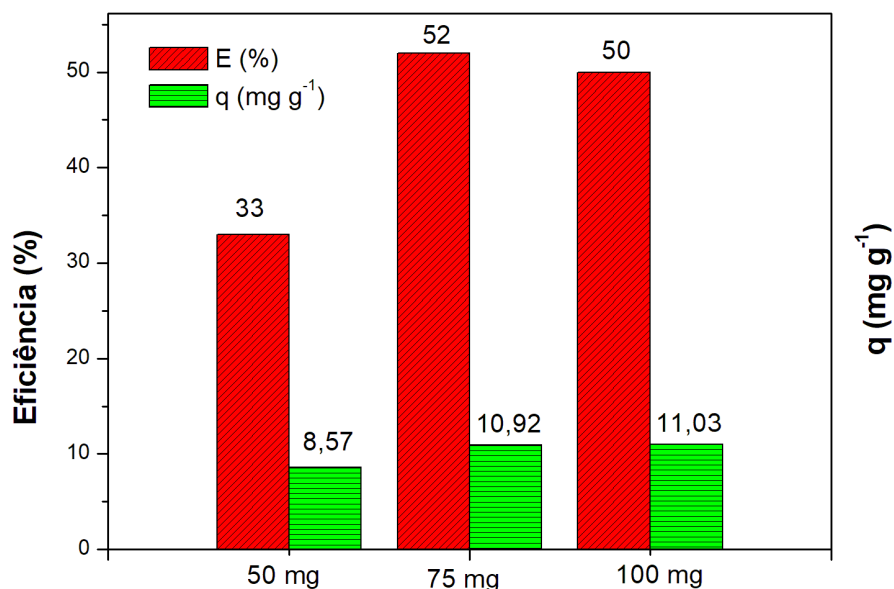


Fonte: Autoria própria, 2019.

Nos tempos iniciais de 5, 15 e 30 minutos há indícios de que certa quantidade de corante foi removida do meio para o ensaio em pH 4. Porém, com o decorrer do tempo, o corante torna a ser liberado para o meio, o que evidencia a não remoção com eficiência. Contudo, para os ensaios realizados com mudança de pH (pH = 14), tanto para o ensaio realizado colocando a perovskita em contato inicial com a solução básica e para o ensaio colocando a solução básica em contato direto com o corante, observamos que a quantidade (q) de corante removido do meio é bastante similar.

A Figura 33 mostra os dados obtidos de eficiência de remoção do corante, E (%) e a quantidade (q) de corante removido do meio no estudo da massa do adsorvente, com pH do sistema ajustado, pH = 14. O material escolhido para o ensaio foi o LN-CCH9, devido ser o material que apresenta maior cristalinidade.

Figura 33: Eficiência de remoção do corante, E (%), e a quantidade (q) de corante removido do meio no tempo 360 minutos usando o material LN-CCH9.



Fonte: Autoria própria, 2019.

Através da análise dos dados, podemos inferir que para massas maiores de adsorvente, a eficiência de remoção acontece de forma mais eficiente. Ainda podemos observar que, os valores de eficiência para os ensaios utilizando as massas de 75 e 100 mg ocorrem de forma bastante similar, uma vez que, a diferença entre as massas do adsorvente é de 25 mg. O fato de as maiores massas proporcionarem uma maior eficiência de remoção pode ser explicado com base na maior quantidade do material adsorvente em contato com o corante, possibilitando um maior contato entre os sítios ativos responsáveis pela remoção do corante azul de metileno.

4.3.4 Avaliação da eficiência de remoção e estudos cinéticos

As amostras LaNiO_3 sintetizadas pelos diferentes métodos e calcinadas foram utilizadas nos ensaios de remoção do corante. Desse modo, as amostras utilizadas nos ensaios foram: LN-G9, LN-M9, LN-CM9 e LN-CCH9. Foram escolhidas as amostras calcinadas a 900 °C, porque é nessa temperatura de calcinação que

obtemos a fase perovskita com as propriedades desejadas (pequenos tamanhos médios de cristalito e maior área superficial).

A Tabela 06 mostra a eficiência e a quantidade (q) de corante removido do meio em diferentes tempos utilizando as perovskitas preparadas por diferentes métodos. Observou-se que em função do tempo, a quantidade de corante removido da solução aumenta e consequentemente a eficiência de remoção do corante, E (%), também aumenta.

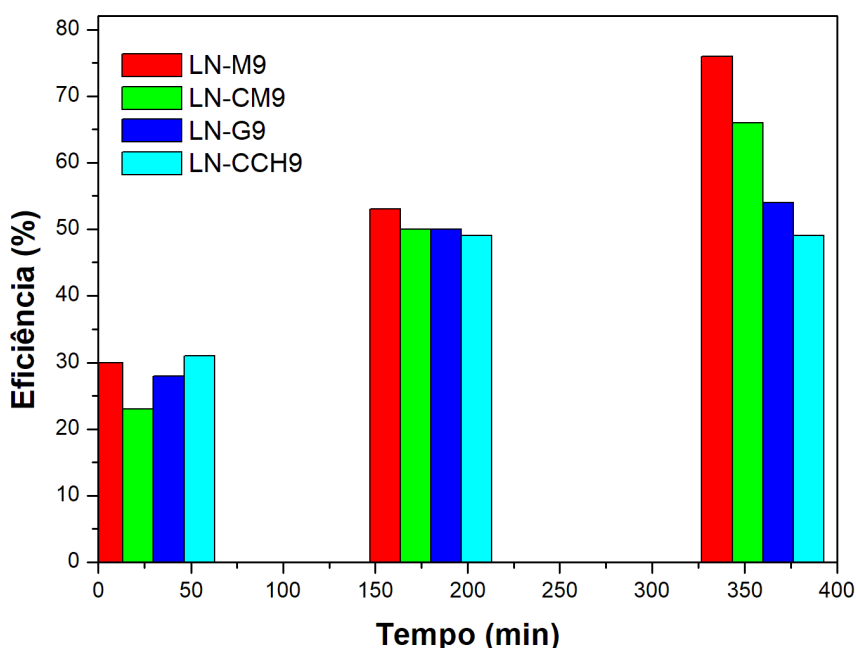
Tabela 06: Eficiência de remoção do corante, E (%) e quantidade q (mg g^{-1}) de corante removido do meio em diferentes tempos usando os materiais LaNiO_3 preparados por diferentes métodos.

Tempo (minutos)	LN-G9		LN-M9		LN-CM9		LN-CCH9	
	E	q	E	q	E	q	E	q
	(%)	(mg g^{-1})	(%)	(mg g^{-1})	(%)	(mg g^{-1})	(%)	(mg g^{-1})
5	19	3,1	24	3,8	22	3,6	29	4,7
30	28	4,5	30	4,7	23	3,6	31	5,0
60	32	5,1	32	5,1	34	5,4	34	5,4
90	38	6,1	36	5,8	40	6,4	38	6,0
150	47	7,5	47	7,5	48	7,7	43	6,9
180	50	8,0	53	8,5	50	8,0	49	7,8
220	46	7,3	70	11,2	60	10,0	54	8,6
280	47	7,5	76	12,2	67	10,7	51	8,2
360	54	9,00	76	12,2	66	10,5	49	7,9

Algumas propriedades importantes com relação ao método de síntese podem ser analisadas para explicar os resultados obtidos para a eficiência de remoção do corante, dentre elas, o tamanho do cristalito, a área BET e a presença de fases secundárias. Como visto na Tabela 04, o tamanho médio do cristalito para os materiais sintetizados pelos métodos da mecanossíntese e combustão no micro-ondas, apresentaram os menores valores, 4 e 5 nm, respectivamente. Para os materiais sintetizados pelos métodos da combustão na chapa e proteico modificado, os valores foram de 9 e 17 nm, respectivamente. Esse fator é de grande relevância

para a eficiência de remoção do corante. De acordo com a Figura 34, o material sintetizado por mecanossíntese apresentou maior eficiência (E%), corroborando com a ideia de que geralmente quanto menor o tamanho das partículas, maior a eficiência de remoção [85]. Os dados dispostos na Tabela 05 mostram ainda que o material sintetizado por mecanossíntese apresentou uma maior área BET, reforçando a ideia de que quanto menor o tamanho do cristalito, maior é a área superficial de contato e por este motivo temos uma maior eficiência de remoção para este material. Já o material sintetizado pelo método proteico modificado, apresentou o maior tamanho de cristalito e por isso, a menor área superficial, acarretando em uma menor eficiência de remoção para este material em relação aos outros materiais [85]. Os demais materiais apresentaram tamanho de cristalito e área BET intermediários e com isso eficiência de remoção também intermediária. Além disso, como evidenciado anteriormente pelo padrão de difração da Figura 14, a amostra sintetizada por mecanossíntese é uma das que apresentou maior quantidade de fases secundárias em relação aos materiais sintetizados pelos demais métodos.

Figura 34: Eficiência de remoção do corante em diferentes tempos usando LN-G9, LN-M9, LN-CM9 e LN-CC9.



Fonte: Autoria própria, 2019.

O material sintetizado por mecanossíntese (LN-M9) apresentou maior eficiência de remoção do corante em relação aos outros materiais. Este fato possivelmente pode ser explicado a partir da ideia de que, os parâmetros tais como, tamanho de cristalito, área superficial, quantidade de fases secundárias e ponto de carga zero (PCZ) quando somados são responsáveis por essas diferenças nas eficiências de remoção do corante e que estes, dependem do método de síntese [46,83-85].

Verificar a proximidade dos dados experimentais com os modelos cinéticos existentes na literatura é de grande relevância para elucidar a ocorrência do fenômeno. De acordo com os gráficos da Figura 35, é possível verificar que para todos os ensaios de remoção utilizando os diferentes materiais, o modelo cinético que melhor se ajusta aos dados experimentais é o de Elovich. Tal resultado pode ser verificado observando os coeficientes de determinação, R^2 , (Tabela 07), em que os valores são mais próximos de 1 [48].

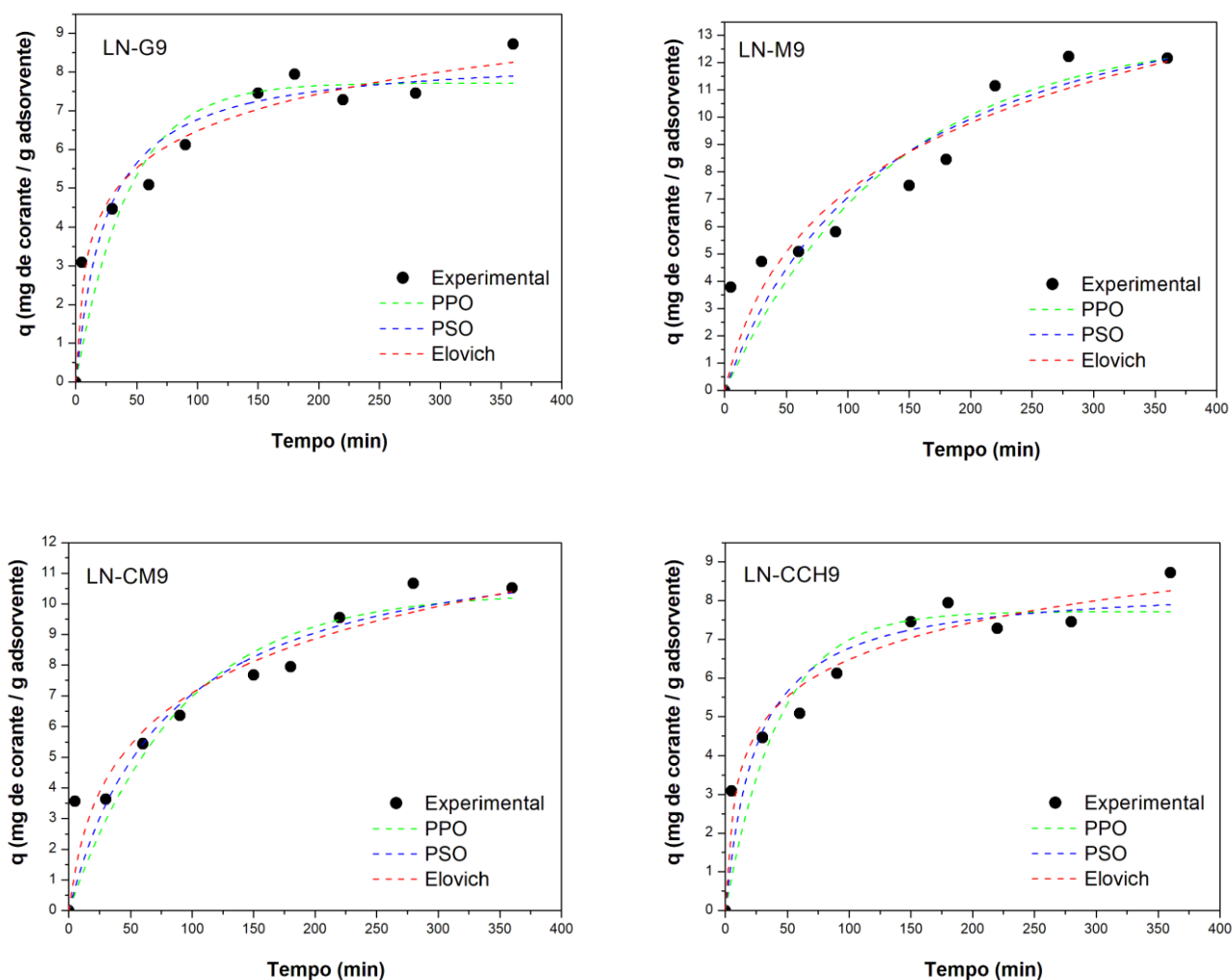
Tabela 07: Parâmetros obtidos pelos modelos cinéticos de pseudo-primeira-ordem, pseudo-segunda-ordem e Elovich para os materiais submetidos aos ensaios de remoção do corante azul de metileno.

Pseudo Primeira Ordem			
Amostras	k_1 (min ⁻¹)	q_1 (mg g ⁻¹)	R^2
LN-M9	13.08163 ± 2.1046	0.00735 ± 0.00272	0.86043
LN-CM9	10.37578 ± 0.98975	0.01234 ± 0.00353	0.88734
LN-G9	7.71811 ± 0.47628	0.04207 ± 0.01278	0.88038
LN-CCH9	7.71815 ± 0.47629	0.02357 ± 0.00648	0.88038
Pseudo Segunda Ordem			
Amostras	k_2 (min ⁻¹)	q_2 (mg g ⁻¹)	R^2
LN-M9	0.00043 ± 0.0003	0.00735 ± 0.00272	0.87277
LN-CM9	0.001 ± 0.00051	12.64933 ± 1.6025	0.90698
LN-G9	0.00483 ± 0.00205	8.43312 ± 0.58029	0.92129
LN-CCH9	0.00483 ± 0.00205	8.43316 ± 0.5803	0.92129
Elovich			
Amostras	α (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	β (g mg ⁻¹)	R^2
LN-M9	0.24165 ± 0.07363	0.19981 ± 0.09431	0.89019
LN-CM9	0.37146 ± 0.07765	0.34802 ± 0.16208	0.93015
LN-G9	0.71738 ± 0.08563	1.43962 ± 0.66886	0.96781
LN-CCH9	0.71738 ± 0.08563	1.43962 ± 0.66886	0.96781

Segundo o modelo de Elovich, α é a taxa de adsorção inicial e β representa a constante de dessorção, podemos observar nos dados da Tabela 07, que os valores de α são baixos, indicando uma baixa velocidade de remoção do corante ao decorrer do tempo. Os maiores valores de β são para os materiais LN-G9 e LN-CCH9, consequentemente uma menor eficiência de remoção do corante devido à

maior dessorção [86]. Este fato pode ser explicado de acordo com o tamanho médio do cristalito dos materiais (Tabela 04). Sendo para os materiais LN-G9 e LN-CCH9 os maiores valores de tamanho médio de cristalito e para os materiais LN-M9 e LN-CM9, os menores, consequentemente uma maior superfície de contato, que permite uma maior eficiência de remoção do corante.

Figura 35: Cinética de adsorção do corante azul de metileno sobre os materiais LN-G9, LN-M9, LN-CM9 e LN-CCH9. Modelos: PPO= pseudo-primeira-ordem, PSO= pseudo-segunda-ordem e Elovich.



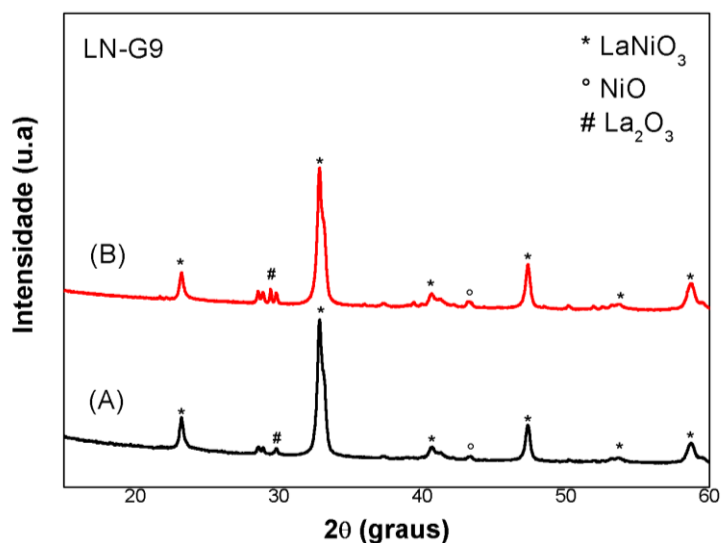
Fonte: Autoria própria, 2019.

4.4 Recuperação das perovskitas após ensaios de remoção do corante e reutilização

Verificar a integridade dos materiais após os ensaios é de grande relevância, pois permite verificar se existe a possibilidade de recuperação e reutilização das perovskitas em novas remoções. Para este fim é necessário realizar caracterizações do sistema resultante (perovskita/adsorvato).

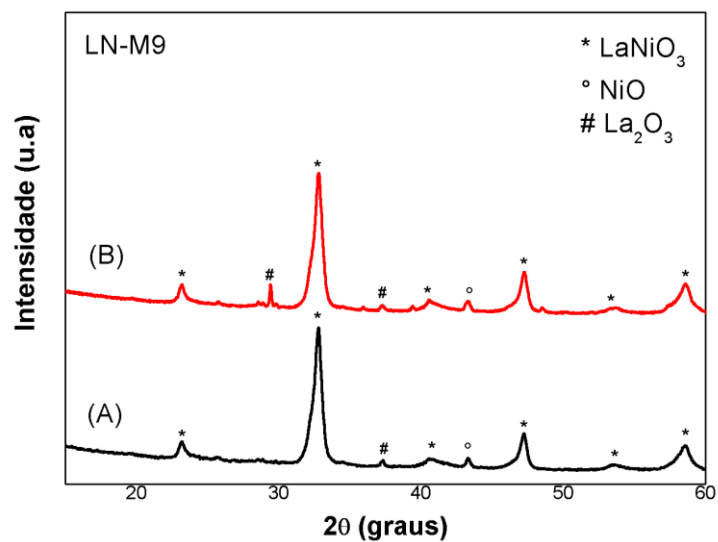
As Figuras 36 a 39 mostram os padrões de difração de raios X do material LaNiO_3 preparado por diferentes métodos de síntese.

Figura 36: Padrão de difração de raios X para LaNiO_3 sintetizado pelo método proteico modificado antes do ensaio de adsorção (A) e após o ensaio de adsorção (B).



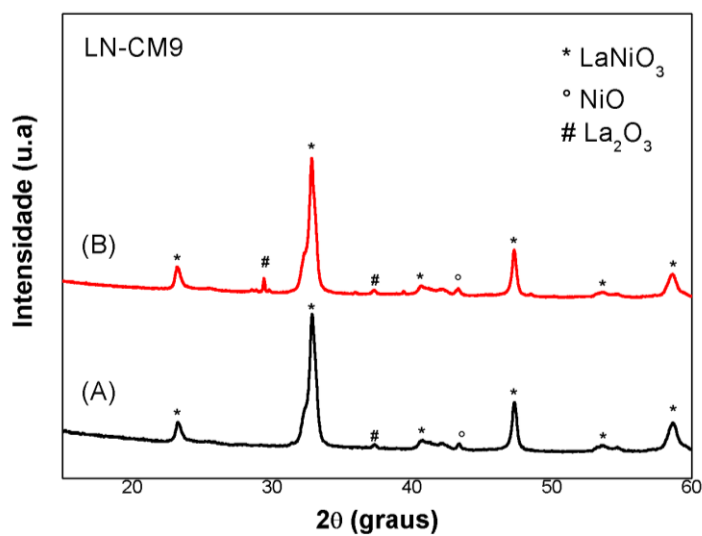
Fonte: Autoria própria, 2019.

Figura 37: Padrão de difração de raios X para LaNiO_3 sintetizado pelo método da mecanossíntese antes do ensaio de adsorção (A) e após o ensaio de adsorção (B).



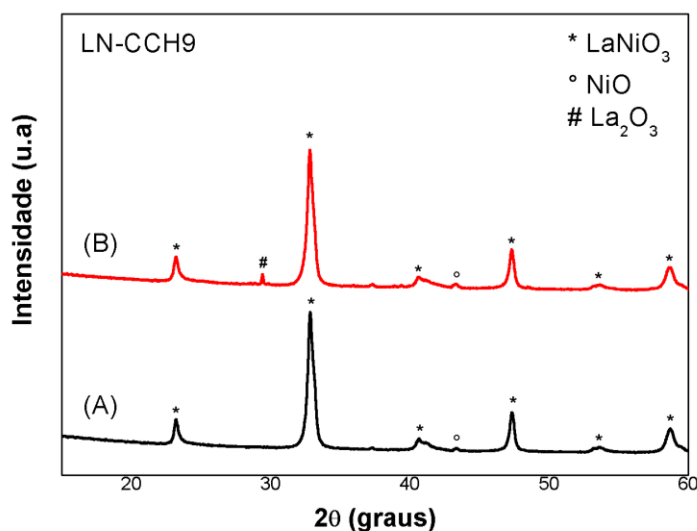
Fonte: Autoria própria, 2019.

Figura 38: Padrão de difração de raios X para LaNiO_3 sintetizado pelo método da combustão no micro-ondas antes do ensaio de adsorção (A) e após o ensaio de adsorção (B).



Fonte: Autoria própria, 2019.

Figura 39: Padrão de difração de raios X para LaNiO_3 sintetizado pelo método da combustão na chapa de aquecimento antes do ensaio de adsorção (A) e após o ensaio de adsorção (B).



Fonte: Autoria própria, 2019.

Os resultados indicam que os picos referentes à fase perovskita localizados em $2\theta = 23,16^\circ$; $40,56^\circ$; $53,56^\circ$; $58,55^\circ$; segundo o padrão JCPDS n° 33-0711 e $2\theta = 23,19^\circ$; $32,83^\circ$; $40,68^\circ$; $47,34^\circ$; $53,60^\circ$; $58,68^\circ$; segundo o padrão JCPDS n° 34-1028 permaneceram presentes para todos os materiais indicando que a perovskita LaNiO_3 com geometria romboédrica foi mantida como fase principal. Além disso, o pico cujo ângulo 2θ é $29,42^\circ$ referente ao La_2O_3 aumentou de forma sutil a sua intensidade para os materiais após o primeiro uso e os picos não sofreram deslocamentos. Os fatos corroboram para uma possível reutilização do material em novos ensaios de remoção. Vale ressaltar que as análises por DRX foram realizadas com os materiais logo após os ensaios de remoção e secos em estufa. A calcinação foi realizada posteriormente com o intuito de degradar partículas residuais do corante, e em seguida os materiais foram utilizados nos novos ensaios de remoção do corante azul de metileno.

A Tabela 08 mostra os dados de eficiência de remoção do corante, E (%) e a quantidade (q) de corante adsorvido em mg por grama de adsorvente obtidos no primeiro uso e na reutilização (2º uso) dos materiais LN-G9, LN-M9, LN-CM9 e LN-CCH9.

Tabela 08: Eficiência de remoção do corante, E (%) e quantidade (q) no tempo 360 minutos usando LN-G9, LN-M9, LN-CM9 e LN-CCH9.

Material	1° uso		2° uso	
	E (%)	q (mg/g)	E (%)	q (mg/g)
LN-M9	76	12,2	66	9,9
LN-CM9	66	10,5	62	9,2
LN-CCH9	49	7,9	45	6,7
LN-G9	54	9,00	59	8,9

Através dos dados dispostos na Tabela 08, podemos verificar uma grande proximidade nos valores de eficiência de remoção como também para os valores de q como já previsto pelos padrões de difração de raios X, devido à estrutura perovskita se manter após o primeiro uso. Para todos os materiais, no segundo uso, a eficiência se deu com uma sutil diminuição de valores, exceto para o material sintetizado pelo método proteico modificado. Porém, a quantidade de corante removido do meio é similar. Isso ocorre devido serem experimentos distintos que envolvem massas ligeiramente diferentes do adsorvente. Os valores próximos indicam que os materiais após calcinação a 900 °C apresentam similar eficácia na remoção do corante azul de metileno mesmo após um primeiro uso. Este fato pode ser explicado devido a grande estabilidade da estrutura perovskita para o material LaNiO_3 [6,7].

Para os materiais, as eficiência e quantidade de corante removido, tanto no primeiro uso quanto no segundo uso foram aumentando à medida que temos a maior área BET, menor tamanho médio de cristalito, os menores PCZ e o maior número de fases secundárias.

5 CONCLUSÕES

Materiais do tipo LaNiO_3 com estrutura perovskita podem ser obtidos pelos métodos de síntese: proteico modificado, combustão, e mecanossíntese. A presença de fases secundárias do tipo La_2O_3 e NiO foram identificadas no material produzido pelo método da mecanossíntese; a fase secundária do tipo La_2O_3 foi encontrada no material produzido pelo método proteico modificado e pelo método da combustão no micro-ondas. A fase NiO foi encontrada para os materiais produzidos pelo método da combustão. Os diferentes métodos de síntese possibilitam a obtenção do niquelato de lantânio com estrutura perovskita, porém com diferentes tipos de fases secundárias, tamanho médio de cristalito, área total e potencial de carga zero com pequenas diferenças. Todos os materiais obtidos apresentaram potencial de remoção do corante azul de metileno de soluções aquosas em meio alcalino, o que ressalta a aplicação desse material para este fim, vez que o potencial efluente têxtil apresenta pH alcalino. O material LaNiO_3 sintetizado pelo método da mecanossíntese apresentou um menor valor de tamanho de cristalito, maior área superficial, e um menor valor de dessorção de acordo com o modelo cinético de Elovich, corroborando com uma maior eficiência de remoção do corante azul de metileno para este material. A estrutura perovskita é mantida após os ensaios de adsorção e todos os adsorventes podem ser reutilizados após calcinação, com manutenção de altos valores de eficiência para remoção do corante azul de metileno do meio aquoso.

6 PESPECTIVAS FUTURAS DE TRABALHO

- ✓ Obter as curvas termogravimétricas dos materiais tratados termicamente a 350 °C para determinar o perfil de decomposição dos precursores;
- ✓ Obter as curvas TGA e DTA dos materiais calcinados a 900 °C visando a avaliar a estabilidade térmica e possíveis transições de fases;

7 REFERÊNCIAS

- [1] Lima, S. M.; Assaf, J. M.; Peña, M. A.; Fierro, J. L. G. *Applied Catalysis A, General* **2006**, 311, 94-104.
- [2] Soares, A. B.; Silva, P. R. N.; Freitas, J. C. C.; Almeida, C. M. Estudo da oxidação total do etanol usando óxidos tipo perovskita LaBO_3 ($B = \text{Mn, Ni, Fe}$). *Química Nova* **2007**, 30, 1062-1066.
- [3] Yang, E.; Moon, D. J. Synthesis of LaNiO_3 perovskite using an EDTA cellulose method and comparison with the conventional Pechini method: application to steam CO_2 reforming of methane. *RSC Advance* **2016**, 6, 112885-112898.
- [4] Berrocal, G. P.; Silva, A. L. M.; Assaf, J. M.; Albornoz, A.; Rangel, M. C. Novel supports for nickel-based catalysts for the partial oxidation of methane. *Catalysis Today* **2010**, 149, 240-247.
- [5] Moradi, G.; Hemmati, H.; Rahmanzadeh, M. Preparation of a $\text{LaNiO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Catalyst and its Performance in Dry Reforming of Methane. *Chem. Eng. Technol.* **2013**, 36, 4, 575–580.
- [6] Fernandes, J. D. G.; Melo, D. M. A.; Ziner, L. B.; Salustiano, C. M.; Silva, Z. R.; Martinelli, A. E.; Cerqueira, M.; Alves Júnior, C.; Longo, E.; Bernardi, M. I. B. Low-temperature synthesis of single-phase crystalline LaNiO_3 perovskite via Pechini method. *Materials Letters* **2002**, 53, 122-125.
- [7] Santos, L. P. S. ; Siqueira, J. R. R. ; Simões, A.; Stojanovic, B. D. ; Paiva-Santos, C. O.; Longo, E.; Varela, J. A. Influence of milling time on mechanically assisted synthesis of $\text{Pb}_{0,91}\text{Ca}_{0,1}\text{TiO}_3$ powders. *Ceramics International* **2007**, 33, 937-941.
- [8] Cristóbal, A. A.; Botta, P. M.; Bercoff, P. G.; Porto López, J. M. Mechano-synthesis and magnetic properties of nanocrystalline LaFeO_3 using different iron oxides. *Materials Research Bulletin* **2009**, 44, 1036-1040.
- [9] Segadães, A.M. et al. Combustion Synthesis of Aluminium Titanate. *Journal of European Ceramic Society* **1998**, 18, pp. 771-781.
- [10] Lakeman, C. D. E. e Payne, D. A. Sol-gel processing of electrical and magnetic ceramics. *Materials Chemistry and Physics* **1994**, 38, 305-324.

- [11] Santos, J. C.; Souza, M. J. B.; Ruiz, J. A. C.; Melo, D. M. A.; Mesquita, M. E.; Pedrosa, A. M. G. Synthesis of LaNiO_3 perovskite by the modified proteic gel method and study of catalytic properties in the syngas production. *Journal of the Brazilian Chemical Society (Impresso)* **2012**, 23, 1858-1862.
- [12] Júnior, E. O. M. Desenvolvimento de catalisadores com estrutura perovskita do tipo $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$ pelo método gel proteico modificado com soja e colágeno. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Sergipe, SE, **2013**.
- [13] Silva, P. R. N. Emprego de óxidos tipo perovskita nas oxidações do propano e CO. *Química Nova* **2004**, 27, 35-41.
- [14] Lima, S. M.; Assaf, J. M.; Peña, M. A.; Fierro, J. L. G. Structural features of $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ mixed oxides and performance for the dry reforming of methane. *Applied Catalysis: A General* **2006**, 311, 94-104.
- [15] Saracco, G.; Geobaldo, F.; Baldi, G. Catalytic combustion of methane over perovskites. *Applied Catalysis B: Environmental* **1999**, 20, 277.
- [16] Barros, J. V. The effect of copper oxide addition on sintering, microstructure and mechanical properties of $\text{Ba}_2\text{H}_6\text{SbO}_6$ ceramics. *Acta Microscópica* **2003**, 12, 199-203.
- [17] Ponce, S.; Peña, M. A.; Fierro, J. L. G. Surface properties and catalytic performance in methane combustion of Sr-substituted lanthanum manganites. *Applied Catalysis B: Environmental* **2000**, 24, 193.
- [18] Moure, C.; Peña, O. Recent advances in perovskites: Processing and properties. *Progress in Solid State Chemistry* **2015**, 43, 123-148.
- [19] Cava Lab. Solid State Chemistry Research Group. <http://www.princeton.edu/~cavalab/tutorials/public/structures/perovskites.html> (acessada em 15 de março de 2018).
- [20] Toniolo, F. S.; Magalhães, R. N. S. H.; Perez, C.A.C.; Schmal, M. Structural investigation of LaCoO_3 and LaCoCuO_3 perovskite-type oxides and the effect of Cu

on coke deposition in the partial oxidation of methane. *Applied Catalysis B* **2012**, 117- 118, 156-166.

[21] Magyari-Köpe, B.; Vitos, L.; Johansson, B.; Kollár, J. Model Structure of perovskitas: cubic-orthorhombic phase transition. *Computational Materials Science* **2002**, 25, 615-621.

[22] Villegas, A. E. C. Ordenamento Magnético e de carga nos compostos NdNiO_3 e EuNiO_3 . Dissertação de Mestrado, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, **2006**.

[23] S. Vasala e M. Karppinen, *Progress in Solid State Chemistry* **2014**, 1- 43.

[24] Zhu, J.; Li, H.; Zhong, L.; Xiao, P.; Xu, X.; Yang, X.; Zhao, Z.; Li, J. Perovskite oxides: preparation, characterizations, and applications in heterogeneous catalysis. *ACS Catal.* **2014**, 4, 2917-2940.

[25] Shi, D.; Hu, R.; Zhou, Q.; Yang, L. Catalytic activities of supported perovskite promoter catalysts $\text{La}_2\text{NiMnO}_6\text{--CuCl}_2/\text{c-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{La}_{1.7}\text{K}_{0.3}\text{NiMnO}_6\text{--CuCl}_2/\text{c-Al}_2\text{O}_3$ for ethane oxychlorination. *Chemical Engineering Journal* **2016**, 288, 588-595.

[26] Norman, A. K.; Morris, M. A. The magnetic and structural properties of a series of lanthanum based transition metal perovskites. *Journal of Materials Processing Technology* **1999**, 92-93, 118-123.

[27] Oliveira, F. S.; Pimentel, P. M.; Oliveira, R. M. P. B; Melo, D. M. A.; Melo, M. A. F. Effect of lanthanum replacement by strontium in lanthanum nickelate crystals synthesized using gelatin as organic precursor. *Materials Letters* **2010**, 64, 2700-2703.

[28] Guo, Y.; Moon, B. K.; Park, S. H; Jeong, J. H.; Kim, J. H.; Jang, K.; Yu, R. A red-emitting perovskite-type $\text{SrLa}_{(1-x)}\text{MgTaO}_6\text{:xEu}^{3+}$ for white LED application. *Journal of Luminescence* **2015**, 167, 381-385.

[29] Masys, S.; Jonauskas, V. Elastic properties of rhombohedral, cubic, and monoclinic phases of LaNiO_3 by first principles calculations. *Computational Materials Science* **2015**, 108, 153-159.

- [30] Bolarín, M.A.; Sanchez, F.; Ponce, A.; Martinez, E.E. Mechano-synthesis of lanthanum manganites. *Materials Science and Engineering: A* **2007**, 454, 69-74.
- [31] Yamazoe, S.; Kawawaki, T.; Shibata, K.; Kato, K.; Wada, T. Synthetic Mechanism of Perovskite-Type KNbO_3 by Modified Solid-State Reaction Process. *Chem. Mater.* **2011**, 23, 4498-4504.
- [32] Menezes, J. C. A.; Macêdo, M. A. Filmes Finos de LiMn_2O_4 via processo sol-gel proteico. *Scientia Plena* **2005**, 1, 23-29.
- [33] Prestes, R. C.; Golunski, S. M.; Toniazzo, G.; Kempka, A. P.; Luccio, M. Caracterização da fibra de colágeno, gelatina e colágeno hidrolisado. *Revista brasileira de produtos agroindustriais, Minas Gerais* **2013**, 4, 357-382.
- [34] Paesano Jr., A.; Zanatta, S. C.; De Medeiros, S. N.; Cótica, L. F.; Da Cunha, J. B. M. Mechano-synthesis of YIG and GdIG: A Structural and Mössbauer Study. *Hyperfine Interactions* **2005**, 161, 211-220.
- [35] Suryanarayana, C. Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science* **2001**, 46, 1-184.
- [36] Zhang, Q.; Saito, F.; A review on mechanochemical syntheses of functional materials. *Advanced Powder Technology* **2012**, 23, 523-531.
- [37] Bolarín, A. M.; Sánchez, F.; Ponce, A.; Martínez, E. E. Mechano-synthesis of lanthanum manganite. *Materials Science and Engineering A* **2007**, 454-455, 69-74.
- [38] Schubert, U.; Husing, N. *Synthesis of Inorganic Material*. 3rd ed. Wiley-VCH: Weinheim, Germany **2012**.
- [39] Patil, K.C. et al. Combustion Synthesis and Properties of Fine Particles Dielectric Oxide Materials. *Journal of Materials Chemistry* **1992**, 2, 739.
- [40] Jain, S.R. et al. A New Approach to Thermochemical Calculations of Condensed Fuel – Oxidizer Mixture. *Combustion and Flame* **1981**, 40, 71-79.
- [41] A. C. F. M. Costa, E. Tortella, M. R. Morelli, R. H. G. A. Kiminami, J. Metastable and Nanocryst. Mater. **2002**, 14, 57-63.

- [42] A. C. F. M. Costa, M. R. Morelli, R. H. G. A. Kiminami, Combustion Synthesis Processing of Nanoceramics, Handbook of Nanoceramics and their Based Nanodevices Ed. Am. Sci. Publ. **2008**.
- [43] Yen-Pei Fu, Yu-Hsiu Su, She-Huang Wu, Cheng- Hsiung Lin, J. Alloys Compds. **2006**, 426, 228-234.
- [44] N. S. L. S. Vasconcelos, V. Bouquet, S. M. Zanetti, E. R. Leite, E. Longo, M. I. Bernardi, A. Perrin, M. Guilloux-Viry, J. A. Varela, Cerâmica **2004**, 50, 128-133.
- [45] R. H. G. A. Kiminami, KONA Powder and Particle **2001**, 19, 156-165.
- [46] Schmal, M. *Catálise Heterogênea*. Synergia: Rio de Janeiro **2011**.
- [47] Dabrowski, A. Adsorption - from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science* **2001**, 93, 135-224.
- [48] Ciola, R. *Fundamentos de Catálise*. 1ª ed. Editora Moderna: São Paulo, SP, **1981**.
- [49] Araújo, A. S.; Ramos, A. L. D.; Pontes, L. A. M. (eds). 6º ENCAT/ Escola de Catálise, Aracaju, SE, **2006**.
- [50] Allen, S. J.; Koumanova, B. Decolourisation of water/wastewater using adsorption (review). *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy* **2005**, 40, 175 -192.
- [51] Yagub, M. T.; Sen, T. K.; Afroze, S.; Ang, H. M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Advances in Colloid and Interface Science* **2014**, 209, 172-184.
- [52] K. M. Parida, S. Sahu, K. H. Reddy, P. C. Sahoo, Ind& Eng. Chem. Res. **2010**, 50, 843.
- [53] Alcântara, M. R.; Daltin, D. Quim Nova **1996**, 19, 320.
- [54] Zanoni, M. V.; Carneiro, P. A. Ciência Hoje **2001**, 29, 61.
- [55] Kunz, A.; Peralta-Zamora, P.; Moraes, S. G.; Durán, N. Quim Nova **2002**, 25, 78.
- [56] G. Annadurai, R. S. Juang, D. J. Lee, J. Hazardous Mater. **2002**, 92, 263.

- [57] Aygun, A.; Yenisoy-Karakas, S.; Duman, I. Microporous Mesoporous Mat. **2003**, 66, 189.
- [58] Yenisoy-Karakas; S.; Aygun, A.; Günes, M.; Tahtasakal, E. Carbon **2004**, 42, 477.
- [59] Leite, Jamila Oliveira. Materiais com estrutura perovskita: síntese e aplicação na adsorção em fase líquida. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Sergipe, SE, **2017**.
- [60] Santos, Amanda Gois. Efeito do método de síntese e do tipo de metal na obtenção de perovskitas para aplicação na remoção de corantes. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Sergipe, SE, **2017**.
- [61] Santos, José Carlos dos. Desenvolvimento de catalisadores a base de níquel com estrutura perovskita na produção de gás de síntese. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Sergipe, SE, **2011**.
- [62] Moraes Júnior, Eugênio Oliveira. Desenvolvimento de catalisadores com estrutura perovskita do tipo $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$ pelo método do gel proteico modificado com soja e colágeno. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Sergipe, SE, **2013**.
- [63] T. Liu, Y. Li, Q. Du, J. Sun, Y. Jiao, G. Yang, Z. Wang, Y. Xia, W. Zhang, K. Wang, H. Zhu, D. Wu, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces **2012**, 90, 197.
- [64] Ghosh, D.; Bhattacharyya, K. G. Appl. Clay Sci. **2002**, 20, 295.
- [65] Karaca, S.; Gurses, A.; Bayrak, R. Energy Conversion and Management **2004**, 45, 1693.
- [66] <http://www.chemicalize.com> (acessada em 01 de agosto de 2019).
- [67] C. Woolard, J. Strong, C. Erasmus, Evaluation of the use of modified coal ashes as a potential sorbent for organic waste streams, Appl. Geochem **2002**, 17, 1159–1164.
- [68] M.N. Ahmed, R.N. Ram, Removal of basic dye from wastewater using silica as adsorbent, Environ. Pollut **1992**, 77, 79–86.

- [69] M. Dogan, M. Alkan, Y. Onager, Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto perlite, *Water Air Soil Pollut* **2000**, 120, 229–248.
- [70] M. Dogan, M. Alkan, A. Turkyilmaz, Y. Ozdemir, Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption onto perlite, *J. Hazard. Mater* **2004**, B109 141–148.
- [71] S. Chakrabarti, B.K. Dutta, Note on the adsorption and diffusion of methylene blue in glass fibers, *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, 286, 807–811.
- [72] H. Ghobarkar, O. Schaf, U. Guth, Zeolites—from kitchen to space, *Prog. Solid State Chem.* **1999**, 27, 29–73.
- [73] Brinker, C. J.; Scherrer, G. W. *Sol-Gel Science The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press, INC: New York, **1990**.
- [74] Santos, A. G.; Leite, J. O.; Souza, M. J. B.; Gimenez, I. F.; Garrido Pedrosa, A. M. Effect of the metal type in perovskites prepared by modified proteic method in dye adsorption from aqueous médium. *Ceramics International* **2018**, 44, 5743-5750.
- [75] Smiciklas, I. D.; Milonic, S. K.; Pfendt, P.; Raicevic, S. The point of zero charge and sorption of cadmium (II) and strontium (II) ions on synthetic hydroxyapatite. *Separation and Purification Technology* **2000**, 18, 185.
- [76] Lopes, E. C. N.; dos Anjos, F. S. C.; Vieira, E. F. S.; Cestari, A. R. An alternative Avrami equation to evaluate kinetic parameters of the interaction of Hg(II) with thin chitosan membranes. *Journal of Colloid and Interface Science* **2003**, 263, 542-547.
- [77] Matos, T. T. S.; de Jesus, A. M. D.; Araújo, B. R.; Romão L. P. C; Santos L. O.; Santos J. M. Aplicação de Subprodutos Industriais na Remoção de Corantes Reativos Têxteis. *Revista Virtual de Química* **2013**, 5, 840.
- [78] QIU, H.; LV, L.; PAN, B. C.; ZHANG, Q. J.; ZHANG, W.; ZHANG, Q. Critical review in adsorption kinetic models. *J. Zhejiang Univ. Sci. A.* **2009**, 10, 716-724.
- [79] Suryanarayana, C. Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science* **2001**, 46, 1-184.

- [80] Aquino, F. M.; Melo, D. M. A.; Pimentel, P. M.; Braga, R. M.; Melo, M. A. F.; Martinelli, A. E.; Costa, A. F. Characterization and thermal behavior of PrMO_3 (M = Co or Ni) ceramic materials obtained from gelatin. *Materials Research Bulletin*, **2012**, 47, 2605-2609.
- [81] Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S.; Vyvyan, J. R. *Introdução à Espectroscopia*. 4ª ed. Cengage Learning: São Paulo, SP, **2010**.
- [82] Nakamoto, K. *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*. 3ª ed. John Wiley and sons: New York, **1977**.
- [83] CARVALHO, D. S.; Estudo da dessorção seletiva do corante reativo em carvão ativado. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Química, UEM, Maringá, **2013**.
- [84] SILVA, F. M.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. S.; Adsorção do Corante Têxtil Azul de Remazol R por Pseudocaule da Bananeira (Musa sp) Cad. Pesq., São Luís **2010**, 17, 71-77.
- [85] Bradha, M.; Vijayaraghavan, T.; Suriyaraj, S. P.; Selvakumar, R.; Ashok, A. M. Synthesis of photocatalytic $\text{La}_{(1-x)}\text{A}_x\text{TiO}_{3.5-\delta}$ (A=Ba, Sr, Ca) nano perovskites and their application for photocatalytic oxidation of congo red dye in aqueous solution. *Journal of Rare Earths* **2015**, 33, 160-167.
- [86] da Silva, J. E.; Rodrigues, F. I. L.; Pacífico, S. N.; Santiago, L. F.; Muniz, C. R.; Saraiva, G.D.; Nascimento, R. F.; Sousa Neto, V. O. ; Estudo de Cinética e Equilíbrio de Adsorção Empregando a Casca do Coco Modificada Quimicamente para a Remoção de Pb(II) de Banho Sintético. *Rev. Virtual Quim.* **2018**.

8 APÊNDICE

Figura 8.1: Sistema aquoso do método proteico modificado para a formação do LaNiO_3 .



Fonte: Autoria própria, 2019.

Figura 8.2: Sistema aquoso do método da combustão na chapa de aquecimento para a formação do LaNiO_3 .



Fonte: Autoria própria, 2019.

Figura 8.3: Sistema do método da combustão na chapa de aquecimento após a combustão para a formação do LaNiO_3 .



Fonte: Autoria própria, 2019.